



Ana
Margarida
Galhetas

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS CARBONOSOS DE GASIFICAÇÃO
COMO PRECURSORES DE MATERIAIS PARA ADSORÇÃO DE
POLUENTES EM FASE AQUOSA

2014

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia



VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS CARBONOSOS DE GASIFICAÇÃO COMO PRECURSORES DE MATERIAIS PARA ADSORÇÃO DE POLUENTES EM FASE AQUOSA

Ana Margarida Picareta Galhetas

Doutoramento Energia e Ambiente
Energia e Desenvolvimento Sustentável

2014

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia



VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS CARBONOSOS DE GASIFICAÇÃO COMO PRECURSORES DE MATERIAIS PARA ADSORÇÃO DE POLUENTES EM FASE AQUOSA

Ana Margarida Picareta Galhetas

Tese orientada pela Professora Doutora Ana Paula Baptista de
Carvalho e Doutora Maria Helena Lopes especialmente elaborada
para a obtenção do grau de doutor Energia e Ambiente,
especialidade de Energia e Desenvolvimento Sustentável

2014

Aos meus Pais, à minha Irmã

e ao Sebastião.

Agradecimentos

Com o término desta tese gostaria de começar por agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia, por me ter concedido financiamento através de uma Bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/69909/2010), o que permitiu a realização desta investigação e a participação em diversos congressos internacionais onde pude apresentar parte do trabalho apresentado na presente tese. Sem este financiamento teria sido impossível concretizar este estudo. Agradeço às instituições de acolhimento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) e Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), que proporcionaram o desenvolvimento adequado e atempado desta investigação, através da disponibilização dos resíduos utilizados (LNEG) e das instalações e serviços técnicos, em especial as existentes no Centro de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Ana Paula Carvalho, pela sua amizade e dedicação incondicional no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço-lhe por todos os momentos passados nestes quatro anos em que a sua boa disposição foi contagiante, mesmo na presença das inevitáveis dificuldades que surgem e fazem parte da investigação científica. A sua experiência e conhecimento, associado a uma constante energia positiva, foram essenciais para superar todos os desafios, permitindo assim a evolução atempada desta tese.

Agradeço à minha co-orientadora, Doutora Maria Helena Lopes, pela sua amizade, apoio e dedicação na minha caminhada, desde o início da minha vida profissional. Se não fosse por si, não poderia ter contactado com a tecnologia de gasificação, cujos resíduos utilizei neste doutoramento. Agradeço-lhe por me ter incentivado sempre a especializar os meus conhecimentos e em particular, em me ter incentivado a fazer o doutoramento. A sua presença na minha vida, foi sem dúvida essencial à concretização deste doutoramento.

Não quero deixar de agradecer ao Doutor Moisés Pinto pela sua preciosa ajuda na realização dos cálculos computacionais, sem os quais a interpretação adequada dos resultados não teria sido possível. O seu conhecimento foi essencial à concretização do presente trabalho. Agradeço-lhe pela sua boa disposição e entusiasmo que, mesmo na presença de resultados menos esperados, foram sempre contagiantes.

Quero também aqui deixar o meu agradecimento sincero à Mestre Marta Andrade pela disponibilização da amostra S/1:0,5/700/1, que foi essencial à realização de uma parte muito importante desta investigação. Agradeço-lhe também pela sua amizade e carinho que estiveram na base do bom ambiente de trabalho vivido ao longo destes quatro anos.

Agradeço à farmacêutica Hovione, pela cedência do iopamidol utilizado nos ensaios de adsorção em fase líquida. Agradeço também às empresas que disponibilizaram os carvões comerciais, à Salmon e Cia (Norit) pelo carvão NS, e à Quimitejo pelos carvões VP e CP.

A toda a equipa de gasificação do LNEG gostaria de expressar os meu agradecimento pela realização dos ensaios que proporcionaram a obtenção dos resíduos utilizados no doutoramento.

A todos os membros do Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes gostaria de agradecer pelo carinho e amizade que proporcionaram o bom ambiente de trabalho em que pude desenvolver esta investigação. Agradeço em especial à Doutora Ana Mestre pela sua amizade, ajuda e dedicação no apoio constante ao desenvolvimento do trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos, fora do doutoramento, por vivenciarem comigo este momento tão importante na minha vida. Agradeço-vos por todos os momentos partilhados e pela ajuda, carinho e compreensão nesta jornada.

Agradeço a toda a minha família, em especial aos meus Pais e Irmã, pelo apoio incondicional e por toda a ajuda, sem a qual teria sido impossível terminar esta investigação. Agradeço-vos por acreditarem em mim e nas decisões que tenho tomado ao longo da minha vida.

Para finalizar quero agradecer ao Sebastião, meu namorado, pelo seu carinho, apoio e compreensão durante todos estes quatro anos. Nem todos os momentos foram fáceis, pois viver longe não é fácil. As viagens semanais, Lisboa-Algarve-Lisboa, proporcionaram um acréscimo de cansaço que nem sempre foi fácil de gerir. Porém, agradeço-te a tua compreensão e ajuda, o teu apoio e carinho, sem os quais seria impossível eu própria acreditar que era capaz.

Outubro de 2014

Ana Margarida Galhetas

Resumo

Resíduos carbonosos (de leito e ciclone) resultantes da gasificação de pinho, carvão Puertollano e mistura destes, foram ativados com K_2CO_3 , utilizando diferentes condições experimentais, levando à obtenção de amostras com áreas superficiais específicas atingindo $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

A realização de pré-tratamentos não se mostrou uma opção viável pois não levaram a um maior desenvolvimento da porosidade (térmico), ou implicavam um processo mais longo e dispendioso (desmineralização).

O desempenho de carvões provenientes do resíduo de pinho como adsorventes de fármacos em fase aquosa foi comparável, ou superior, ao de carvões comerciais. No caso da adsorção de cafeína, a afinidade do molécula é determinada pela química de superfície dos carvões. A capacidade de adsorção dos materiais é determinada pela existência de distribuições de microporos contínuas, que permitem maximizar o empacotamento da molécula na microporosidade.

Relativamente à adsorção de paracetamol mostrou-se que a velocidade inicial do processo é determinada pela presença de supermicroporos e a afinidade pela existência de distribuições de tamanho de microporos com o máximo coincidente com a dimensão crítica do dímero (espécie predominante em solução). O estudo do efeito da temperatura ($20\text{-}40^\circ\text{C}$) demonstrou a complexidade do processo e importancia determinante da rede microporosa para justificar o aumento da quantidade adsorvida com a temperatura observado nas amostras obtidas a partir dos resíduos de gasificação.

Os resultados de adsorção de iopamidol provaram que a velocidade inicial do processo depende da presença de distribuições de mesoporos muito largas e a capacidade de adsorção está diretamente relacionada com o volume de meso+microporos. Um dos materiais produzidos no laboratório atingiu uma capacidade da monocamada aproximadamente duas vezes superior à da amostra comercial testada. Tal justificou-se pela presença de uma distribuição de tamanho de microporos contínua em toda a gama de poros.

A regeneração dos materiais foi considerada apenas como uma primeira abordagem, devendo no futuro ser alvo de um estudo mais aprofundado.

Palavras chave

Resíduos de gasificação, carvões ativados, ativação com K_2CO_3 , adsorção de compostos farmacêuticos, distribuição de tamanho de microporos.

Abstract

Chars and fly ashes produced by pine, puertollano coal and a blend of them, were activated with K_2CO_3 using different experimental conditions, which allowed to obtain samples with high surface areas, attaining $1500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

The use of pre-treatments (demineralization and thermal) was considered a non-viable option, since the higher porosity development was achieved using non-treated materials, and the pre-treatments implied a longer and costly production process.

The performance of pine residues-derived carbons as adsorbents of pharmaceutical compounds from aqueous phase was favourably compared with the commercial carbons. In the case of caffeine adsorption, affinity of the molecule was determined by the surface chemistry of the materials. The adsorption capacity was determined by micropore size distributions with micropores in all range of widths, that allowed a more efficient packing of the molecule in the microporosity.

Considering acetaminophen adsorption, the initial adsorption rate was linked to the presence of supermicropores and the affinity to the existence of micropore size distributions with the maximum coincident with the critical dimension of the dimer (predominant specie in solution). The study of the temperature effect ($20\text{--}40^\circ\text{C}$), showed the complexity of the process and the importance of micropore network, to justify the increase of the adsorbed amount with the temperature, observed for the pine residues derived samples.

In the case of iopamidol adsorption process, the initial adsorption rate depends on the presence of broad mesopore size distributions, while the adsorption capacity is directly related to the volume of meso+micropores. One of the materials produced in the laboratory achieved a monolayer adsorption capacity two times superior to that obtained with the commercial carbon, what was explained by the presence of micropore size distribution with micropores in all range of widths.

The regeneration of the materials was considered as a first approach, and should in the future be the target of a further study.

Keywords

Gasification residues, activated carbons, K_2CO_3 activation, pharmaceutical compounds adsorption, micropore size distributions.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo.....	vii
Abstract	ix
Índice	xi
Índice de Tabelas	xvii
Índice de Figuras.....	xxv
Glossário de Abreviaturas	xxxiii
Glossário de Símbolos	xxxvii
Capítulo I - Introdução	1
Capítulo II - Objetivos.....	5
Capítulo III - Processo de Gasificação	9
III.1 Processos de conversão térmica	11
III.2 Tecnologia de gasificação.....	13
III.2.1 Gasificação em leito fluidizado	17
III.2.2 Gasificação integrada com ciclo combinado.....	19
III.3 Implementação das instalações de gasificação	20
III.3.1 Desenvolvimento por região	21
III.3.2 Gasificação em Portugal.....	23
III.4 Resíduos do processo de gasificação	24
III.4.1 Resíduos líquidos.....	24
III.4.2 Resíduos sólidos	25
III.4.3 Gestão de resíduos sólidos.....	27
III.4.4 Valorização de resíduos sólidos	28
Capítulo IV - Carvões Ativados	33
IV.1 Nota histórica	35
IV.2 Estrutura.....	36
IV.2.1 Estrutura física	36
IV.2.2 Estrutura química.....	39
IV.3 Preparação de carvões ativados	41
IV.4 Tipos de carvões ativados	46
IV.5 Regeneração.....	50
IV.6 Aplicações	52
IV.7 Consumo e custos de produção	55

Capítulo V - Caracterização Textural de Carvões Ativados	57
V.1 Adsorção de gases e vapores	59
V.1.1 Método de Brunauer, Emmet e Teller (BET).....	65
V.1.2 Modelo de Dubinin-Radushkevich.....	67
V.1.3 Método alfa (α_s) e método t	69
V.2 Caracterização química e estrutural	72
V.2.1 Análise elementar e conteúdo e cinzas	73
V.2.2 pH no ponto de carga zero (pH _{PZC}).....	74
Capítulo VI - Adsorção em Fase Líquida	77
VI.1 Cinética de adsorção	81
VI.2 Isotérmicas de adsorção	83
VI.3 Contaminantes aquosos.....	88
Capítulo VII - Preparação e Caracterização de Resíduos Carbonosos	93
VII.1 Gasificação dos combustíveis	95
VII.2 Caracterização físico-química dos resíduos	97
VII.2.1 Análise granulométrica	97
VII.2.2 Análise imediata e elementar	98
VII.2.3 Composição Mineral	99
Capítulo VIII - Valorização de Resíduos de Leite	103
VIII.1 Tratamentos prévios	105
VIII.1.1 Desmineralização do resíduo carbonoso	105
VIII.1.2 Tratamento térmico.....	106
VIII.2 Produção de carvões ativados a partir de resíduos de leite.....	108
VIII.2.1 Procedimento experimental	108
VIII.2.2 Caracterização textural	110
VIII.3 Carvões derivados de resíduos de leite como adsorventes em fase aquosa	116
VIII.3.1 Adsorção de paracetamol e cafeína	117
VIII.3.1.1 Procedimento experimental	117
VIII.3.1.2 Discussão de resultados.....	118
VIII.3.1.3 Conclusões parciais	126
Capítulo IX - Valorização de Resíduos de Ciclone	129
IX.1 Produção de carvões ativados a partir de resíduos de ciclone	131
IX.1.1 Procedimento experimental	132
IX.1.2 Caracterização textural	132
IX.2 Carvões derivados de resíduos de ciclone como adsorventes em fase aquosa	136
IX.2.1 Adsorção de paracetamol	136
IX.2.1.1 Procedimento experimental	137
IX.2.1.2 Discussão de resultados	137
IX.2.1.3 Conclusões parciais	142

IX.2.2 Estudo do efeito da temperatura na adsorção de paracetamol.....	143
IX.2.2.1 Procedimento experimental	144
IX.2.2.2 Discussão de resultados	144
IX.2.2.3 Conclusões parciais	156
IX.2.3 Adsorção de iopamidol	157
IX.2.3.1 Procedimento experimental	158
IX.2.3.2 Discussão de resultados	158
IX.2.3.3 Conclusões parciais	164
IX.2.4 Estudo preliminar de regeneração de carvões saturados com paracetamol e iopamidol.....	165
IX.2.4.1 Procedimento experimental	165
IX.2.4.2 Discussão de resultados	166
IX.2.4.3 Conclusões parciais	169
Capítulo X - Conclusões	171
Capítulo XI - Perspetivas de Trabalho Futuro	177
Capítulo XII - Bibliografia.....	181
Anexo A - Procedimentos experimentais	I
A.1 Determinação da granulometria por crivagem	III
A.2 Determinação da granulometria por difração de raios <i>laser</i>	III
A.3 Determinação do conteúdo em cinzas	III
A.4 Determinação do teor em matéria volátil	IV
A.5 Determinação do teor em humidade	V
A.6 Determinação do teor de carbono, hidrogénio, azoto	V
A.7 Determinação do teor de enxofre	V
A.8 Determinação do teor de mercúrio	VI
A.9 Determinação do teor em metais pesados.....	VIII
A.9.1 Equipamento de espetrometria de absorção atómica	VIII
A.10 Determinação de metais maioritários por fusão	IX
A.11 Determinação do pH _{PZC}	X
A.12 Adsorção de N ₂ a -196 °C.....	XI
A.13 Adsorção de CO ₂ a 0 °C.....	XII
A.14 Ensaio de lixiviação.....	XII
A.15 Determinação das dimensões críticas das moléculas de poluentes ensaiados em fase líquida	XIII
A.16 Metodologia para a obtenção das distribuições de tamanho de microporos	XIII
A.17 Ensaio de microscopia eletrónica de varrimento.....	XIV
A.18 Ensaio de difração de raios-X	XV
Anexo B - Resultados Experimentais	XVII
B.1 Análise granulométrica dos resíduos de ciclone.....	XIX
B.2 Ensaio de caracterização dos materiais adsorventes.....	XXII
B.2.1 Adsorção de N ₂ (-196 °C)	XXII
B.2.1.1 Resíduos de leite	XXII

B.2.1.2 Resíduos de Ciclone	XXXIII
B.2.2 Adsorção de CO ₂ (0 °C).....	XXXVI
B.2.2.1 Resíduos de leite	XXXVI
B.2.2.2 Resíduos de Ciclone	XXXVII
B.3 Ensaios em fase líquida	XL
B.3.1 Ensaios cinéticos	XL
B.3.1.1 Resíduos de leite	XL
B.3.1.2 Resíduos de ciclone	XLI
B.3.2 Ensaios de equilíbrio	XLIII
B.3.2.1 Resíduos de leite	XLIII
B.3.2.2 Resíduos de ciclone	XLIV
B.4 Microscopia eletrônica de varrimento.....	XLVI
B.5 Definição do ângulo diédrico entre os dois monómeros de paracetamol	XLVII
B.6 Isostéricas de adsorção	XLVII
B.7 Resultados de regeneração térmica	XLVIII
Anexo C - Publicações em Conferências Nacionais e Internacionais.....	LIII
Anexo D - Publicações em Revistas Internacionais com Arbitragem Científica	LV

Índice de Tabelas

Tabela III. 1 Diferentes fases do processo de gasificação (adaptado de Basu, 2006).	16
Tabela III. 2 Características de algumas instalações de gasificação existentes (adaptado de Arena, 2012; Granatstein, 2003).	22
Tabela III. 3 Instalações de gasificação integrada com ciclo combinado atualmente em operação (adaptado de Maurstad, 2005).	23
Tabela III. 4 Características técnicas das instalações de gasificação existentes em Portugal.	23
Tabela IV. 1 Principais matérias-primas e respectivas quantidades utilizadas, mundialmente, na produção de carvões ativados (adaptado de Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).	41
Tabela IV. 2 Aplicações industriais dos carvões ativados (Przepiórski, 2006).	53
Tabela V. 1 Diferenças entre o processo de adsorção física e o de adsorção química.	60
Tabela VI. 1 Ocorrência de alguns PPCPs em diversos fluxos de água na Europa (adaptado de Santos <i>et al.</i> , 2010).	90
Tabela VI. 2 Compostos farmacêuticos detetados nas águas engarrafadas de alguns países europeus (adaptado de Mompelat <i>et al.</i> , 2009).	91
Tabela VII. 1 Composição dos combustíveis gasificados e respectivas nomenclaturas.	95
Tabela VII. 2 Diâmetros médios (D50) e percentis de 10 % e 90 % (D10 e D90) dos RC referentes às diferentes composições combustível gasificado.	98
Tabela VII. 3 Análise imediata (matéria volátil, cinzas e humidade) e elementar (C, H, N e S) dos resíduos de leito e de ciclone produzidos pela gasificação de Pi, CP40Pi e CP.	99
Tabela VIII. 1 Parâmetros texturais, rendimento de preparação e valores de pH_{PZC} dos resíduos de leito e carvões ativados derivados dos resíduos de leito.	113
Tabela VIII. 2 Parâmetros texturais, rendimento de preparação e valores de pH_{PZC} dos carvões ativados derivados do resíduo de leito produzido pela gasificação de pinho. ...	114
Tabela VIII. 3 Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de paracetamol e cafeína nos carvões de laboratório e comerciais a 30 °C: $q_{e,calc}$ e $q_{e,exp}$ são as quantidades adsorvidas no equilíbrio dos compostos calculadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem e obtidas experimentalmente, respetivamente.	120
Tabela VIII. 4 Parâmetros texturais e valores de pH_{PZC} das amostras usadas nos ensaios em fase líquida: materiais produzidos a partir dos resíduo de leito Pi-rl e carvões comerciais.	120
Tabela VIII. 5 Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotérmicas de adsorção de paracetamol e cafeína nas amostras mencionadas, juntamente com os coeficientes de correlação, R^2 , e análise pelo teste qui-quadrado, χ^2	124
Tabela IX. 1 Parâmetros texturais, rendimento de preparação e valores de pH_{PZC} do resíduo de ciclone, carvões ativados derivados do resíduo de ciclone e carvões comerciais.	134
Tabela IX. 2 Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de paracetamol nos carvões preparados no laboratório e carvões comerciais a 30 °C: $q_{e,calc}$ e $q_{e,exp}$ são as quantidades adsorvidas no equilíbrio de paracetamol calculadas pelo	

modelo de pseudo-segunda ordem e obtidas experimentalmente, respectivamente.	138
Tabela IX. 3 Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotérmicas de adsorção de paracetamol nas amostras mencionadas, juntamente com os coeficientes de correlação, R^2 , e análise pelo teste qui-quadrado, χ^2	140
Tabela IX. 4 Parâmetros texturais e valores de pH_{PZC} dos carvões produzidos em laboratório e carvão comercial.	144
Tabela IX. 5 Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de paracetamol nos carvões produzidos no laboratório e comercial a 20, 30 e 40 °C: $q_{e,calc}$ e $q_{e,exp}$ são as quantidades de paracetamol adsorvidas no equilíbrio calculadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem e obtidas experimentalmente, respectivamente.	146
Tabela IX. 6 Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotérmicas de adsorção nas amostras mencionadas a 20, 30 e 40 °C. Os coeficientes de correlação, R^2 e análise pelo teste qui-quadrado, χ^2 , estão também apresentados.....	148
Tabela IX. 7 Calor isostérico aparente da adsorção de paracetamol nos carvões mencionados, para um recobrimento de superfície de 1,32 mmol g ⁻¹	154
Tabela IX. 8 Parâmetros texturais e valores de pH_{PZC} dos carvões ativados derivados do resíduo de ciclone e carvão comercial utilizados no estudo de adsorção de iopamidol em fase aquosa.....	157
Tabela IX. 9 Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de iopamidol nos carvões produzidos no laboratório e carvão comercial a 30 °C: $q_{e,calc}$ e $q_{e,exp}$ são as quantidades de iopamidol adsorvidas no equilíbrio calculadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem e obtidas experimentalmente, respectivamente.	159
Tabela IX. 10 Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotérmicas de adsorção de iopamidol nas amostras mencionadas, juntamente com os coeficientes de correlação, R^2 , e análise pelo teste qui-quadrado, χ^2 . (Resultados do carvão VP apresentados em Mestre <i>et al.</i> (2014 ^a))	163
Tabela IX. 11 Parâmetros texturais e rendimentos de regeneração das amostras de Pi-rc-900 e NS originais e regeneradas após saturação com paracetamol e iopamidol. ...	169
Tabela A. 1 Síntese das condições instrumentais utilizadas em Espectrometria de Absorção Atômica pelo equipamento Unicam SOLAAR.....	IX
Tabela A. 2 Fatores de conversão dos metais em óxidos.	X
Tabela A. 3 Limites de repetibilidade do método ASTM 3682.	X
Tabela B. 1 Dados de granulometria do resíduo de ciclone Pi-rc.	XIX
Tabela B. 2 Dados de granulometria do resíduo de ciclone CP40Pi-rc.....	XX
Tabela B. 3 Dados de granulometria do resíduo de ciclone CP-rc.....	XXI
Tabela B. 4 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rl.....	XXII
Tabela B. 5 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rl/800 (resíduo tratado a 800 °C durante 1 h).....	XXII

Tabela B. 6 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rl/900 (resíduo tratado a 900 °C durante 1 h).....	XXIII
Tabela B. 7 Dados de Adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o carvão Pi-rl/1:1/700/1.	XXIII
Tabela B. 8 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:1/800/0,5.	XXIV
Tabela B. 9 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:1/800/1.	XXIV
Tabela B. 10 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:1/800/2.	XXV
Tabela B. 11 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:1/900/1.	XXV
Tabela B. 12 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/700/1.	XXVI
Tabela B. 13 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/800/0,5.....	XXVI
Tabela B. 14 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/800/1.	XXVII
Tabela B. 15 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/800/2.	XXVII
Tabela B. 16 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/800/2.	XXVIII
Tabela B. 17 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/900/1.	XXVIII
Tabela B. 18 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o precursor CP-rl.....	XXIX
Tabela B. 19 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra CP-rl/1:3/700/1.	XXIX
Tabela B. 20 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra CP-rl/1:3/800/1.	XXX
Tabela B. 21 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra CP40Pi-rl.	XXX
Tabela B. 22 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra CP40Pi-rl/1:3/700/1.....	XXXI
Tabela B. 23 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra CP40Pi-rl/1:3/800/1.....	XXXI
Tabela B. 24 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra CP40Pi-rl-d/1:3/700/1.....	XXXII
Tabela B. 25 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc.....	XXXIII
Tabela B. 26 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc/1:1/800/1.	XXXIII

Tabela B. 27 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc/1:3/800/1.	XXXIV
Tabela B. 28 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc/1:1/900/1.	XXXIV
Tabela B. 29 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc/1:3/900/1.	XXXV
Tabela B. 30 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rl/1:1/800/2.....	XXXVI
Tabela B. 31 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rl/1:3/800/2.....	XXXVI
Tabela B. 32 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rc/1:1/800/1.....	XXXVII
Tabela B. 33 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rc/1:3/800/1.....	XXXVII
Tabela B. 34 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rc/1:1/900/1.....	XXXVIII
Tabela B. 35 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rc/1:3/900/1 ^a	XXXVIII
Tabela B. 36 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de S/1:0,5/700/1.	XXXIX
Tabela B. 37 Dados cinéticos da adsorção de cafeína a 30 °C nos carvões Pi-rl/1:1/800/2, Pi-rc/1:3/800/2, NS e VP.....	XL
Tabela B. 38 Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 30 °C nos carvões Pi-rl/1:1/800/2, Pi-rc/1:3/800/2, NS e VP.	XL
Tabela B. 39 Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 30 °C nos carvões Pi-rc/1:1/800/1, Pi-rc/1:3/800/1, Pi-rc/1:1/900/1 e Pi-rc/1:3/900/1.....	XLI
Tabela B. 40 Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 20 °C e a 40 °C nos carvões Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1.	XLI
Tabela B. 41 Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C no carvão S/1:0,5/700/1.	XLI
Tabela B. 42 Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C no carvão CP... XLII	
Tabela B. 43 Dados cinéticos da adsorção de iopamidol a 30 °C nos carvões Pi-rc/1:3/800/1, Pi-rc/1:1/900/1 e VP.....	XLII
Tabela B. 44 Dados de equilíbrio da adsorção de cafeína a 30 °C nos carvões Pi-rl/1:1/800/2, Pi-rc/1:3/800/2, NS e VP.	XLIII
Tabela B. 45 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 30 °C nos carvões Pi-rl/1:1/800/2, Pi-rl/1:3/800/2, NS e VP.	XLIII
Tabela B. 46 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 30 °C nos carvões Pi-rc/1:1/800/1, Pi-rc/1:3/800/1, Pi-rc/1:1/900/1 e Pi-rc/1:3/900/1.....	XLIV

Tabela B. 47 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 20 e 40 °C nos carvões Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1.	XLIV
Tabela B. 48 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C no carvão S/1:0,5/700/1.	XLV
Tabela B. 49 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C no carvão CP.	XLV
Tabela B. 50 Dados de equilíbrio da adsorção de iopamidol a 30 °C nos carvões Pi-rc/1:3/800/1, Pi-rc/1:1/900/1 e VP.	XLVI
Tabela B. 51 Dados utilizados na obtenção das isostéricas de adsorção para a determinação do calor isostérico aparente da adsorção de paracetamol, considerando um valor de q_e fixo de 1,32 mmol g ⁻¹	XLVII
Tabela B. 52 Valores de declive (m) e ordenada na origem (b) calculados pela aplicação da forma linearizada da equação de Langmuir e utilizados no cálculo dos dados presentes na Tabela B.53.	XLVII
Tabela B. 53 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rc-900/600/1-1 após saturação com paracetamol.	XLVIII
Tabela B. 54 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rc-900/600/1-2 após saturação com paracetamol.	XLVIII
Tabela B. 55 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o carvão NS/600/1-1, após saturação com paracetamol.	XLIX
Tabela B. 56 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o carvão NS/600/1-2, após saturação com paracetamol.	XLIX
Tabela B. 57 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rc-900/600/1-1 após saturação com iopamidol.	L
Tabela B. 58 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rc-900/600/1-2 após saturação com iopamidol.	L
Tabela B. 59 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo NS/600/1-1 após saturação com iopamidol.	LI
Tabela B. 60 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo NS/600/1-2 após saturação com iopamidol.	LI
Tabela B. 61 Dados de adsorção e desadsorção de N ₂ a -196 °C para o resíduo NS/600/1-3 após saturação com iopamidol.	LII

Índice de Figuras

Figura III. 1 Esquema da composição em oxigénio da atmosfera característica de pirólise, gasificação e combustão (adaptado de DEFRA, 2013).	11
Figura III. 2 Processos de conversão térmica e produtos obtidos (adaptado de Belgiorno <i>et al.</i> , 2003).	12
Figura III. 3 Representação esquemática do processo de gasificação e das diferentes aplicações dos seus produtos e resíduos (adaptado de Gasification Technologies Council, 2013).	14
Figura III. 4 Classificação dos diferentes tipos de gasificadores.	16
Figura III. 5 Gasificadores de leito fixo de (a) contra-corrente, (b) co-corente, (c) corrente cruzada (adaptado de Lettner <i>et al.</i> , 2007).	17
Figura III. 6 Gasificadores de leito fluidizado (a) borbulhante e (b) circulante (adaptado de Obernberger e Thek, 2008).	18
Figura III. 7 Representação esquemática do processo de gasificação integrada com ciclo combinado (adaptado de Gasification Technologies Council, 2013).	20
Figura III. 8 Combustíveis utilizados mundialmente no processo de gasificação (adaptado de NETL, 2010).	21
Figura III. 9 Capacidade mundial de gasificação por região: (a) centrais em operação; (b) centrais em construção; (c) centrais planeadas (adaptado de NETL 2010).	22
Figura III. 10 Representação esquemática dos resíduos de leito e ciclone e respectivos locais de recolha no reator.	25
Figura III. 11 Lixiviação de espécies metálicas de cinzas e resíduos carbonosos de diferentes carvões (Wang <i>et al.</i> , 2004).	26
Figura IV. 1 Formas alotrópicas dos materiais de carbono (a) diamante; (b) grafite; (c) fulereno (C ₆₀) (adaptado de Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).	37
Figura IV. 2 Representação esquemática da microestrutura de um carvão ativado (adaptado de Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).	37
Figura IV. 3 Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão ativado (adaptado de Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).	38
Figura IV. 4 Grupos funcionais típicos existentes na superfície dos carvões ativados (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).	39
Figura IV. 5 Esquema genérico do processo de produção de carvões ativados.	41
Figura IV. 6 Diferentes tipos e formas de carvões ativados (adaptado de Menéndez-Díaz e Martín Gullón, 2006).	47
Figura IV. 7 Esquema geral da localização da porosidade (a) num carvão ativado granular e (b) numa fibra de carvão (adaptado de Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).	49
Figura IV. 8 Aplicações características do uso de carvões ativados (PAC e GAC) em estações de tratamento de águas potáveis (adaptado de Karanfil, 2006).	54
Figura V. 1 Classificação da IUPAC para as isotérmicas de adsorção de gases (adaptado de Sing <i>et al.</i> , 1985).	61
Figura V. 2 Tipos de isotérmicas características de carvões ativados (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).	63

Figura V. 3 Classificação da IUPAC para os diferentes tipos de ciclos de histerese (Sing <i>et al.</i> , 1985).....	64
Figura V. 4 Representações esquemáticas das curvas t ou α_s para diferentes tipos de adsorventes (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).	70
Figura V. 5 Curvas α_s hipotéticas para adsorventes microporosos (direita) e correspondentes isotérmicas de adsorção (esquerda) (adaptado de Rouquerol <i>et al.</i> , 1999).	72
Figura V. 6 Representação macroscópica do comportamento anfotérico da química superficial de um carvão ativado (adaptado de Moreno-Castilla, 2004; Radovic <i>et al.</i> , 2000).	75
Figura VI. 1 Isotérmicas de adsorção encontradas mais frequentemente para adsorção de soluções aquosas diluídas em materiais carbonáceos (Moreno-Castilla, 2004). Γ representa a quantidade adsorvida e c a concentração de equilíbrio.....	84
Figura VI. 2 Vias de introdução e distribuição dos medicamentos e dos seus metabolitos no meio ambiente (adaptado de Carvalho <i>et al.</i> , 2012).	89
Figura VII. 1 Instalação piloto de gasificação presente no LNEG/UEZ: (a) fotografia; (b) esquema.	96
Figura VII. 2 Curvas cumulativas inferiores das partículas de RC referentes às diferentes composições combustível.	98
Figura VII. 3 Conteúdo em metais de matriz nos (a) resíduos de leite e (b) resíduos de ciclone. (Resultados de CP-rl e CP-rc apresentados em Galhetas <i>et al.</i> 2012).....	100
Figura VII. 4 Conteúdo em metais pesados nos (a) resíduos de leite e (b) resíduos de ciclone. (Resultados de CP-rl e CP-rc apresentados em Galhetas <i>et al.</i> 2012).....	100
Figura VIII. 1 Isotérmicas de adsorção de N_2 a $-196^\circ C$ para o resíduo de Pi-rl e amostras tratadas termicamente: Pi-rl/800 e Pi-rl/900 (amostras tratadas a $800^\circ C$ e $900^\circ C$ durante 1 h). Os símbolos fechados correspondem a pontos de desadsorção..	107
Figura VIII. 2 Valores de matéria volátil (MV) e de A_{BET} do resíduo de leite, Pi-rl, e das amostras tratadas termicamente: Pi-rl/800 e Pi-rl/900 (amostras tratadas a $800^\circ C$ e $900^\circ C$ durante 1 h).....	108
Figura VIII. 3 Esquema (a) da montagem experimental utilizada na ativação química dos resíduos carbonosos e (b) do tubo de aço inox utilizado como suporte das amostras a ativar no forno tubular.	109
Figura VIII. 4 Isotérmicas de adsorção de N_2 a $-196^\circ C$ para os carvões preparados a partir de: (a) resíduo Pi-rl não tratado e tratado termicamente; (b) diferentes resíduos de leite como precursores e (c) resíduo Pi-rl. Os símbolos fechados representam pontos de desadsorção.	111
Figura VIII. 5 Relação entre o volume total de microporos e o conteúdo em matéria volátil dos carvões ativados obtidos pelo resíduo de leite Pi-rl ativado a $800^\circ C$ durante 0,5 – 2 h, usando uma proporção mássica de resíduo: K_2CO_3 de 1:3.....	116
Figura VIII. 6 Resultados cinéticos de (a) paracetamol e (b) cafeína obtidos a $30^\circ C$ para os carvões produzidos pelo Pi-rl e carvões comerciais ($C_0 = 120 \text{ mg dm}^{-3}$, 6 mg de	

carvão para 20 cm ³ de solução). As linhas a ponteadas representam os ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.	119
Figura VIII. 7 Dimensões moleculares de (a) monómero e (b) dímero de paracetamol e (c) cafeína. Elemento e cor pela qual é representado: oxigénio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento e hidrogénio a branco.	121
Figura VIII. 8 Isotérmicas de adsorção, obtidas a 30 °C após 5 h de tempo de contacto, de (a) paracetamol e (b) cafeína, para as amostras mencionadas. Os símbolos correspondem a pontos experimentais e, as linhas a ponteadas representam os ajustes à equação de Langmuir. As barras de erro estão incluídas.	123
Figura VIII. 9 Distribuições de tamanhos de microporos para os carvões de Pi-rl e comerciais ensaiados em fase líquida.	125
Figura IX. 1 Isotérmicas de adsorção de N ₂ a -196 °C para as amostras mencionadas. Os símbolos fechados representam pontos de desadsorção.	133
Figura IX. 2 Micrografia de SEM da amostra Pi-rc/1:1/900/1 e espectro de EDS obtido para a região indicada nas micrografias.	134
Figura IX. 3 Difração de raios-X das cinzas das amostras mencionadas.	135
Figura IX. 4 Resultados cinéticos de adsorção de paracetamol a 30 °C para os carvões produzidos a partir de Pi-rc e carvões comerciais NS e VP (C ₀ = 120 mg dm ⁻³ , 6 mg de carvão para 20 cm ³ de solução). As linhas a ponteadas representam os ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.	138
Figura IX. 5 Isotérmicas de adsorção de paracetamol a 30 °C nas amostras preparadas a (a) 800 °C e (b) 900 °C e nos (c) carvões comerciais. Os símbolos correspondem aos resultados experimentais e, as linhas a ponteadas representam os ajustes à equação de Langmuir. As barras de erro estão incluídas.	140
Figura IX. 6 Distribuições de tamanhos de microporos para os carvões de Pi-rc e comerciais ensaiados em fase líquida.	142
Figura IX. 7 Resultados cinéticos da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C nas amostras: (a) Pi-rc/1:3/800/1, (b) Pi-rc/1:3/900/1, (c) S/1:0,5/700/1 e (d) CP (C ₀ = 120 mg dm ⁻³ , 6 mg de carvão, 20 cm ³ de solução). As linhas a ponteadas representam os ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.	145
Figura IX. 8 Isotérmicas de adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C nos carvões: (a) Pi-rc/1:3/800/1, (b) Pi-rc/1:3/900/1, (c) S/1:0,5/700/1 e (d) CP. Os símbolos correspondem a dados experimentais e as linhas a ponteadas aos ajustes à equação de Langmuir. As barras de erro estão incluídas.	147
Figura IX. 9 Distribuições de tamanho de microporos das amostras mencionadas.	150
Figura IX. 10 (a) Perfil de energia das diferentes conformações do dímero, considerando a rotação entre os dois monómeros e (b) conformações planares do dímero, associadas aos estados energéticos A e B. Elemento e cor pela qual é representado: oxigénio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento e hidrogénio a branco.	151

Figura IX. 11 (a) Variação da população das várias espécies de paracetamol correspondentes ao incremento de temperatura de 20 para 40 °C e (b) conformações das espécies de dímero associadas aos estados energéticos C e D. Elemento e cor pela qual é representado: oxigénio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento e hidrogénio a branco.....	153
Figura IX. 12 Isostéricas de adsorção para a determinação do calor isostérico aparente da adsorção de paracetamol nos carvões mencionados, para um recobrimento de superfície de 1,32 mmol g ⁻¹	154
Figura IX. 13 Adsorção de iopamidol (a) nos carvões produzidos no laboratório e (b) no carvão comercial. ($C_0 = 120 \text{ mg dm}^{-3}$, 6 mg de carvão para 20 cm ³ de solução). As linhas a ponteados são os ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem.	158
Figura IX. 14 Distribuição de tamanho de mesoporos das amostras mencionadas obtida pela aplicação do método Broekhoff-de Boer numa versão simplificada com a equação Frenkel-Halsey-Hill (Lukens et al., 1999).	160
Figura IX. 15 Quantidade de iopamidol adsorvido no equilíbrio calculada pelo modelo de pseudo-segunda ordem (barras) e valores de $V_{\text{asuper}} + V_{\text{meso}}$ para as amostras ensaiadas (pontos).	161
Figura IX. 16 Dimensões moleculares das diferentes espécies de iopamidol presentes em solução aquosa. Elemento e cor pela qual é representado: oxigénio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento, hidrogénio a branco e iodo a roxo.	161
Figura IX. 17 Isotérmicas de adsorção de iopamidol nas amostras indicadas. Os símbolos correspondem aos resultados experimentais e, as linhas a ponteados representam os ajustes à equação de Langmuir. As barras de erro estão incluídas. (Isotérmica do carvão VP apresentada em Mestre <i>et al.</i> (2014 ^a).	162
Figura IX. 18 Distribuição de tamanho de microporos das amostras mencionadas. As linhas verticais correspondem às diferentes espécies de iopamidol: IOP ₁ – monómero; IOP ₂ – dímero; IOP ₃ – trímero.	164
Figura IX. 19 Quantidade de compostos farmacêuticos adsorvida nos carvões ativados mencionados (barras) e perdas de massa verificadas durante os ensaios de regeneração (pontos). Adsorção de paracetamol nos carvões (a) Pi-rc-900 e (b) NS originais e após regeneração. Adsorção de iopamidol nos carvões (c) Pi-rc-900 e (d) NS originais e regenerados ($C_0 = 240 \text{ mg dm}^{-3}$, 20 mg de carvão para 67 cm ³ de solução).	167
Figura A. 1 Esquema de aquecimento utilizado na determinação do conteúdo em cinzas de carvões ativados selecionados.	IV
Figura A. 2 Configuração esquemática do funcionamento do Analisador de Mercúrio LECO AMA 254.	VI
Figura A. 3 Esquema do equipamento automático ASAP 2010. (1-11) Torneiras, (A) Célula com amostra, (N) Azoto líquido, (Vac) Vácuo, (He) Entrada de hélio, (N ₂) Entrada de Azoto, (Psat) Pressão de saturação.	XI

- Figura A. 4 Esquema da instalação volumétrica convencional usada para a caracterização das amostras de carvão ativado. (G) Entrada de gases, (A1) Célula com amostra, (t2-t4) Torneiras não lubrificadas, (t1,t5 – t15) Torneiras lubrificadas, (S1) Sensor de marca Baratron ($0 - 1,33 \times 10^{-5}$ Pa), (P1) Cabeça de manómetro Pirani, (T) Condensador de vapores ("trap"), (D) Difusora, (R) Rotatória. XII
- Figura A. 5 (a) conjunto de isotérmicas DR usadas para o ajuste dos pontos experimentais (linhas a ponteadas; apresentam-se apenas 10 por uma questão de simplificação); (b) resultado do ajuste aos resultados experimentais (círculos), juntamente com a isotérmica resultante (linha sólida) e as equações DR individuais com o ajuste dos valores w_{0i} , que constituem a Equação A.6. O volume adsorvido (w) é apresentado como função da pressão relativa (p/p^0), como nas isotérmicas de adsorção padrão. (Figura reportada em Pinto M. *et al.*, 2010). XIV
- Figura B. 1 Micrografia de SEM da amostra Pi-rc/1:1/900/1 e, espetro de EDS obtido para a região indicada nas micrografias. XLVI
- Figura B. 2 Estrutura molecular do dímero de paracetamol com os átomos que definem o ângulo diédrico salientados a azul claro (átomos 1-4). Elemento e cor pela qual é representado: oxigénio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento e hidrogénio a branco. XLVII
- Figura B. 3 Isotérmicas de adsorção de N_2 a $-196^\circ C$ para os carvões regenerados após remoção de (a) e (b) paracetamol e (c) e (d) iopamidol. LII

Glossário de Abreviaturas

ASTM	American Society for Testing Materials
ATT	Advanced Water Treatment Technology
ATTT	Advanced Thermal Treatment Technology
BET	Brunnauer, Emmet e Teller
CAF	Cafeína
CDR	Combustíveis Derivados de Resíduos
COT	Carbono Orgânico Total
CP	Carvão de Puertollano
CP40Pi	Mistura de 100 % Carvão de Puertollano e 40 % de Pinho
DFT	Density Functional Theory
DR	Dubinin-Radushkevich
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy
EDS	Energy-Dispersive System
EN	European Standards
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EPA	Environmental Protection Agency
FCUL	Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
GAC	Granular Activated Carbon
GAMA	Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes
GEE	Gases com Efeito de Estufa
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICM	Iodinated Contrast Media
IEP	IsoElectric Point
I&DT	Investigação e Desenvolvimento Tecnológico
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IOP	Iopamidol
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
LER	Lista Europeia de Resíduos

LFB	Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	Leito Fluidizado Circulante
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
LWA	Lightweight Aggregate
MATS	Mercury and Air Toxics Standards
MV	Matéria Volátil
PAC	Powdered Activated Carbon
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PARA	Paracetamol
Pi	Pinho
PPCP	Pharmaceutical and Personal Care Products
PZC	Point of Zero Charge
RC	Resíduo de Ciclone
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
RL	Resíduo de Leito
RSU	Resíduo Sólido Urbano
rpm	rotações por minuto
SEM	Scanning Electron Microscopy
TIR	Taxa Interna de Rentabilidade
TVFM	Theory of Volume Filling of Micropores
TPD	Temperature Programmed Desorption
UEZ	Unidade de Emissões Zero
ULWA	Ultra-Lightweight Aggregates
VAL	Valor Atual Líquido
VCONG	Vermelho do Congo
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Powder Diffraction

Glossário de Símbolos

m^3_n	metro cúbico normal
MW_e	potência utilizada para produção de energia elétrica
MW_t	potência utilizada para produção de energia térmica
ΔG	variação da energia livre
ΔS	variação de entropia
ΔH	variação de entalpia
T	temperatura
n^{ads}	quantidade adsorvida à pressão p
p/p^0	pressão relativa do adsorvido à temperatura a que o ensaio é realizado
p^0	pressão de saturação do adsorvido à temperatura a que o ensaio é realizado
p	pressão de equilíbrio do adsorvido à temperatura a que o ensaio é realizado
A_{BET}	área superficial específica determinada pelo método BET, área superficial aparente ou área BET
n_m	quantidade adsorvida na monocamada
C_{BET}	constante BET
m	declive da reta
b	ordenada na origem da reta
N	constante de Avogadro
$a_m(N_2)$	área média ocupada por molécula de azoto (adsorvato) na monocamada
w^{ads}	volume ocupado pela fase adsorvida
w_0 ou V_{DR}	volume microporoso obtido pela equação DR
B	constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente, obtida pela equação DR
β	coeficiente de afinidade
E_0	energia característica de adsorção, obtida pela equação DR
$V_{DR(N_2)}$	volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

$V_{DR(CO_2)}$	volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de CO_2 a $0\text{ }^\circ C$
$n_{0,4}$	quantidade adsorvida a $p/p_0 = 0,4$, obtida pela aplicação do método α_s
σ_t	espessura média de uma única camada molecular, obtida pela aplicação do método t
L_0	raio médio de poro
pH_{PZC}	pH no ponto de carga zero
pH_{IEP}	pH no ponto isoelétrico
pK_a	$-\log K_a$ (<i>i.e.</i> $-\log$ (constante de acidez))
q_t	quantidade de soluto adsorvida no tempo t
k_1	constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
q_e	quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio
t	tempo
k_2	constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
h	velocidade inicial de adsorção, obtida pela equação cinética de pseudo-segunda ordem
$t_{1/2}$	tempo de meia vida, obtido pela equação cinética de pseudo-segunda ordem
q_m	capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente
K_L	constante de Langmuir
R	constante dos gases reais
C_e	concentração de equilíbrio na solução
K_F	constante de Freundlich
n	expoente de Freundlich
V_{total}	volume poroso total (volume adsorvido a $p/p^0 = 0,95$)
V_{meso}	volume mesoporoso
$V_{\alpha, total}$	volume total de microporos estimado pelo método α_s
$V_{\alpha, ultra}$	volume total de ultramicroporos estimado pelo método α_s
$V_{\alpha, super}$	volume total de supermicroporos estimado pelo método α_s

D_{50}	diâmetro médio de partículas
D_{90}	diâmetro de partícula correspondente ao percentil de 90 %
D_{10}	diâmetro de partícula correspondente ao percentil de 10 %
C_0	concentração inicial de soluto
C_t	concentração de soluto no tempo t
V	volume de solução de adsorvível
W	massa de carvão seco
R^2	coeficiente de correlação
$q_{e,calc}$	quantidade de soluto adsorvida, calculada pelo modelo cinético cinético de pseudo-segunda ordem
χ^2	análise não linear do teste qui-quadrado
$q_{e,m}$	quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, determinado de acordo com o modelo
ΔU	variação da energia interna
C_v	capacidade calorífica a volume constante
ΔT	variação de temperatura
N_i	número de moléculas no estado i
N_0	número de moléculas no estado fundamental
k_B	constante de Boltzman
ΔE	variação de energia entre o estado i e fundamental
$\Delta H_{st,a}$	calor isostérico de adsorção

Capítulo I

INTRODUÇÃO

Nos países industrializados a produção de energia é fortemente baseada na utilização de combustíveis fósseis, o que no caso de países não produtores implica custos de importação bastante elevados. Por outro lado, a elevada utilização de combustíveis fósseis está relacionada com a libertação de gases com efeito de estufa (GEE) para a atmosfera, os quais são responsáveis por sérios problemas ambientais. Deste modo, a produção de energia a partir de fontes que permitam uma menor emissão de GEE é uma prática que deve ser adotada. Neste contexto, a gasificação de biomassa é, nos dias de hoje, considerada uma tecnologia de baixa emissão de carbono, sendo uma alternativa ao processo de combustão, na medida em que é, não só um processo mais eficiente, como também permite o decréscimo das emissões de GEE, devido à utilização de uma atmosfera pouco enriquecida em oxigénio (Collot, 2006).

A tecnologia de gasificação é contudo responsável pela produção de dois tipos de resíduos sólidos, removidos de diferentes zonas do reator (do leito e do ciclone), cuja gestão deverá ser efetuada cuidadosamente, de modo a aproveitar as suas potencialidades. De facto, num estudo prévio (Galhetas *et al.*, 2012), foi demonstrado que estes resíduos apresentam um elevado teor de carbono ($\approx 72\%$) e baixos níveis de toxicidade, no que respeita à mobilidade de metais pesados para o meio aquoso. Apesar destas características, a reutilização deste tipo de resíduos tem sido considerada apenas ocasionalmente (Arroyo *et al.*, 2009; Holt e Raivio, 2006; Font *et al.*, 2007, 2005), sendo na por isso na maioria dos casos depositados em aterro.

Numa tentativa de atribuir um valor acrescentado a um resíduo que possui ainda características passíveis de valorização, a presente tese pretende avaliar as potencialidades dos resíduos (de leito e ciclone) provenientes da gasificação de: (i) pinho; (ii) mistura de pinho e um carvão de baixa qualidade proveniente das minas de Puertollano; e (iii) carvão de Puertollano, como precursores de carvões ativados. É importante salientar que, na literatura não existe informação sobre este tipo de aplicação a resíduos de gasificação, pelo que é a primeira vez que este tipo de valorização é atribuída a este tipo de resíduos.

Os carvões ativados são materiais com propriedades adsorventes que possuem uma versatilidade de aplicação bastante vasta devido às suas características estruturais, de química de superfície e forma como podem ser adaptados às necessidades do processo desejado. Uma das aplicações dos carvões ativados é em tecnologias de descontaminação de água. Os elevados custos de produção destes materiais constituem, no entanto, uma barreira à sua utilização mais alargada, que poderá ser ultrapassada pela utilização de matérias-primas de baixo custo. Neste contexto, diversos estudos têm demonstrado as potencialidades de resíduos (principalmente provenientes de atividades agrícolas e industriais) como precursores para a preparação de carvões ativados de baixo custo (Prauchner e Rodríguez-Reinoso, 2012; Mestre *et al.* 2014^a, 2011, 2010, 2009, 2007; Cabrita *et al.*, 2010; Orfão *et al.*, 2006; Özacar e Sengil, 2005; Hayashi *et al.*, 2002^a; Darmstadt *et al.*, 2001; Moreno-Castilla *et al.*, 2001). A

utilização destes materiais para a remoção de diversos poluentes em fase líquida tem sido igualmente avaliada com sucesso (Mestre *et al.* 2014^a, 2011, 2010, 2009, 2007; Orfão *et al.*, 2006).

Considerando a poluição aquática, nos últimos anos tem sido dada especial atenção a uma nova classe de poluentes, comumente designados de Compostos Farmacêuticos e de Higiene e Uso Pessoal (PPCP, do acrónimo inglês para *Pharmaceutical and Personal Care Products*), entre os quais se incluem os que possuem atividade terapêutica. De facto, os elevados consumos de água nos países desenvolvidos ou em desenvolvimento tem originado elevados volumes de águas residuais que, em muitos casos, estão fortemente contaminadas com centenas de químicos provenientes das mais variadas fontes (Carvalho *et al.*, 2013; Ternes *et al.*, 2005).

A deteção de PPCPs em concentrações sub-terapêuticas em águas superficiais e subterrâneas tem também levantado questões quanto à eficiência dos tratamentos convencionais aplicados nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR). A relevância sócio-económica da contaminação com PPCPs é ainda difícil de quantificar, uma vez que a relevância toxicológica e ecológica dos micropoluentes e das suas misturas ainda não está claramente compreendida (Fernández *et al.*, 2014). No caso particular dos compostos farmacêuticos, a sua presença foi já detetada nos afluentes e efluentes das ETAR (Ferrando-Climent *et al.*, 2012; Gómez *et al.*, 2007; Hernando *et al.*, 2006; Bendz *et al.*, 2005), em alguns lagos e rios (Ferrando-Climent *et al.*, 2012; Moldovan, 2006; Grujić *et al.*, 2009) e até mesmo em algumas águas engarrafadas (Pérez e Barceló, 2007; Togola e Budzinski, 2008; Heberer *et al.*, 2004; Zuccato *et al.*, 2000).

Diversos estudos têm demonstrado a eficiência de utilização de carvões ativados de baixo custo para remoção de compostos farmacêuticos em fase aquosa, nomeadamente os estudos realizados no grupo de investigação em que este trabalho foi desenvolvido (Mestre *et al.*, 2014^a, 2011, 2010, 2009, 2007, Carvalho *et al.*, 2012). Face aos custos de produção de carvões ativados, a utilização de materiais de baixo custo (como é o caso dos resíduos provenientes da gasificação de carvão e de pinho) que permitam a obtenção de carvões ativados com características adequadas a estes processos, é pois um tema de investigação atual e de importância fundamental para um desenvolvimento sustentável.

Capítulo II

OBJETIVOS

Os elevados conteúdos em carbono e reduzidos níveis de toxicidade apresentados geralmente pelos resíduos sólidos de gasificação, permitiram considerar como objetivo principal da presente tese a valorização dos resíduos provenientes da gasificação de pinho, carvão Puertollano e mistura de carvão com pinho como precursores de carvões ativados. Numa perspetiva de sustentabilidade, pretendeu-se deste modo atribuir um valor acrescentado a um resíduo, diminuindo os impactos associados à sua deposição em aterro.

O elevado consumo mundial de compostos farmacêuticos e o facto de em muitos casos não serem removidos eficientemente pelos atuais sistemas de tratamento utilizados nas ETAR, tem levado a que a sua presença seja frequentemente detetada em diversos cursos de água. Visando contribuir para a minimização desta problemática ambiental, que é atualmente reconhecida tanto pela comunidade científica, como pelas instituições governamentais, um dos objetivos do presente trabalho consistiu em avaliar as potencialidades dos carvões ativados derivados dos resíduos de gasificação como adsorventes de alguns poluentes emergentes (cafeína, paracetamol e iopamidol) em fase aquosa. No caso da adsorção de paracetamol os resultados obtidos levaram a que se desenvolvesse um estudo detalhado sobre a influência da textura dos materiais no seu desempenho a diferentes temperaturas. Devido ao elevado conteúdo em cinza dos materiais, neste estudo considerou-se também a avaliação da possível contribuição da matéria mineral para o processo de adsorção.

Por último, com o intuito de se obterem alguns resultados preliminares sobre a possibilidade de regeneração dos materiais, efetuaram-se alguns ensaios de regeneração térmica.

Capítulo III

PROCESSO DE GASIFICAÇÃO

III.1 Processos de conversão térmica

Nos países industrializados a produção de energia é, de uma forma geral, baseada na conversão térmica da energia química de um combustível (carvão, biomassa ou resíduos) em energia mecânica, térmica ou elétrica. O processo industrial para conversão térmica de um combustível em energia com maior taxa de implementação a nível mundial é a combustão. A sua excessiva utilização tem, no entanto, contribuído para a poluição ambiental, nomeadamente libertação de gases com efeito de estufa (GEE), ou responsáveis por chuvas ácidas, como é o caso do dióxido de carbono (CO_2) e dos óxidos de azoto (NO_x), respetivamente (Oberberger e Thek, 2008; Saxena *et al.*, 2008). Neste sentido, têm sido desenvolvidas outras tecnologias, designadas de Tecnologias de Tratamento Térmico Avançado (ATTT, do acrónimo inglês para *Advanced Thermal Treatment Technologies*) as quais permitem a produção de energia com menor impacto ambiental.

As ATTT mais comuns, e com uma maior implementação a nível mundial, são a gasificação e a pirólise (C-Tech Innovation, 2003). Tal como se esquematiza na Figura III. 1, uma das principais diferenças entre estas tecnologias é o conteúdo em oxigénio presente na atmosfera reacional. Com efeito, enquanto que a combustão ocorre numa atmosfera contendo excesso de oxigénio, a gasificação processa-se numa atmosfera deficiente em oxigénio, e a pirólise decorre na ausência total de oxigénio, ou seja, em atmosfera inerte.

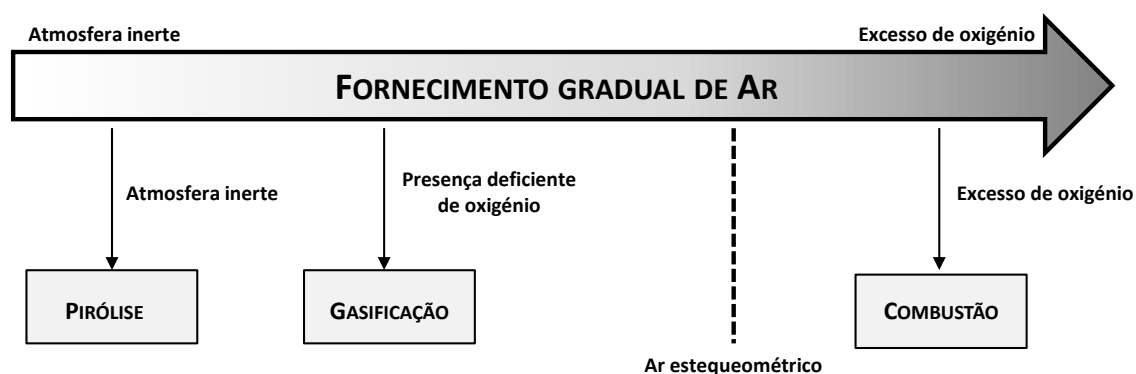


Figura III. 1 Esquema da composição em oxigénio da atmosfera característica de pirólise, gasificação e combustão (adaptado de DEFRA, 2013).

A utilização de uma quantidade variável de oxigénio em cada um dos processos permite que a obtenção de energia seja efetuada de forma diferente, consoante o processo utilizado. Desta forma, na combustão a energia é obtida diretamente a partir do combustível, ao contrário da gasificação e da pirólise, onde o combustível é convertido num produto primário (gás, líquido e/ou sólido) a partir do qual a energia é então produzida (Figura III. 2) (DEFRA, 2013).

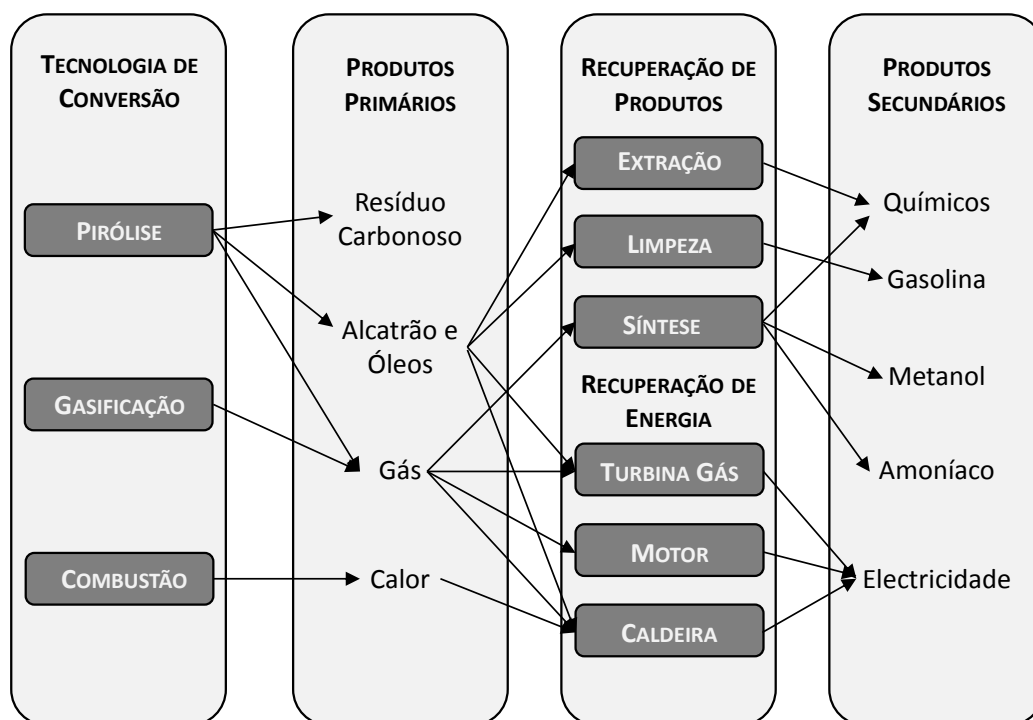


Figura III. 2 Processos de conversão térmica e produtos obtidos (adaptado de Belgiorno *et al.*, 2003).

De uma forma genérica, o processo de combustão consiste na oxidação completa de carvão, biomassa ou um resíduo, numa atmosfera contendo excesso de oxigénio e a temperaturas situadas entre os 800 °C e os 1000 °C (ver Figura III. 1) (Saxena *et al.*, 2008).

Idealmente, os produtos resultantes da oxidação do combustível, por combustão, seriam CO₂ e água (DEFRA, 2013). No entanto, uma vez que na constituição podem existir elementos como o azoto (N), enxofre (S) e material inorgânico, os gases resultantes da combustão irão transportar alguns poluentes como os óxidos de azoto (NO_x) e enxofre (SO_x) e material particulado de pequenas dimensões (cinzas volantes) (Higman e Burgt, 2003). Os óxidos gasosos produzidos (NO_x e SO_x), ao serem emitidos para a atmosfera, poderão dar origem à formação de chuvas ácidas, tendo por isso um efeito negativo tanto a nível ambiental como na saúde pública. As cinzas volantes poderão igualmente ser emitidas para atmosfera ou, no caso da combustão de biomassa rica em potássio (K), sódio (Na) e cloro (Cl), originar depósitos na superfície dos permutadores de calor, provocando a sua corrosão (Khan *et al.*, 2009). O material particulado de maiores dimensões (cinzas de fundo), não sendo emitido para a atmosfera é, na sua maioria, depositado em aterro.

Com vista a minimizar os impactos ambientais decorrentes da utilização da combustão, têm sido propostas políticas sustentáveis de gestão energética (Resolução de Conselho de Ministros n.º 29/2010, Resolução de Conselho de Ministros n.º 2/2011; Resolução de Conselho de Ministros n.º 20/2013) que enfatizam o uso de tecnologias de baixas emissões de poluentes gasosos (como por exemplo gases de efeito estufa, dioxinas e furanos), e que

consigam garantir o bem-estar e fornecimento de energia, sem interrupções, *i.e.* tecnologias como a gasificação e a pirólise.

Assim, e de acordo com a Resolução de Conselho de Ministros n.º 20/2013, no âmbito das metas europeias previstas na Estratégia Nacional Europeia, foi estabelecido para Portugal um objetivo geral de redução no consumo de energia primária de 25 %. Está ainda previsto que 31 % do consumo final bruto de energia e 10 % da energia utilizada nos transportes provenha de fontes renováveis, e que estes objetivos sejam cumpridos com o menor custo possível para a economia. Paralelamente, pretende-se reduzir a dependência energética do país e garantir a segurança de abastecimento, através da promoção de um *mix* energético equilibrado, e ao qual esteja associada uma economia competitiva e de baixa emissão de carbono.

Assim, e numa perspetiva de baixas emissões de carbono, de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, 2013) o processo de gasificação, e mais precisamente o de gasificação integrada com ciclo combinado (IGCC, do acrónimo inglês para *Integrated Gasification Combined Cycle*) surge como uma tecnologia energética alternativa uma vez que, pela produção de um gás de síntese, permite minimizar a produção de gases com efeito de estufa, o que se traduz em menores custos de limpeza e tratamento de gases, e permite ainda a produção de vetores energéticos, como o H_2 (componente do gás de síntese) (Collot, 2006).

Face ao exposto anteriormente, e numa perspetiva de sustentabilidade, a presente tese dedica-se à temática da gasificação, mais precisamente ao estudo da valorização dos resíduos sólidos produzidos por esta tecnologia, como precursores de carvões ativados para descontaminação de água.

III.2 Tecnologia de gasificação

Do ponto de vista histórico, a gasificação é uma tecnologia antiga, tendo sido o primeiro gasificador comercial criado em França, no ano de 1839 para gasificação de combustíveis sólidos. Até cerca de 1920 foram desenvolvidos gasificadores para combustíveis líquidos derivados do petróleo e, entre 1920 e 1940, foram utilizados para produção de combustíveis para o setor dos transportes. Durante a II Guerra Mundial, a escassez de gasolina levou a que a gasificação adquirisse uma grande importância, em especial na Alemanha. De forma a promover a preservação da floresta, o processo foi praticamente esquecido até à eclosão da crise energética dos anos 70 (Turare, 2002). A tecnologia foi então considerada relativamente barata e uma alternativa para produção de energia em pequena escala nos países em desenvolvimento que sofreram com os elevados preços do petróleo e que tinham elevadas reservas de biomassa. No início dos anos 80, cerca de 10 empresas (maioritariamente europeias) disponibilizavam instalações de pequena escala de gasificação de biomassa e

carvão vegetal ($\approx 250 \text{ kW}_e$) e, pelo menos quatro países em desenvolvimento (Filipinas, Brasil, Indonésia e Índia) começaram a utilizar a tecnologia (Quaak *et al.*, 1999)

Gasificação define-se como um processo onde ocorre conversão termoquímica de um material, rico em carbono e hidrogénio, num gás de síntese constituído essencialmente por CO , CO_2 , H_2 , CH_4 e hidrocarbonetos pesados (C_nH_m), o qual pode ser utilizado como combustível (Higman e Burgt, 2003). A formação do gás ocorre por oxidação parcial do combustível numa atmosfera pobre em oxigénio, na presença de vapor de água e a uma temperatura compreendida entre 800 e 900 °C (Saxena *et al.*, 2008). Juntamente com o gás de síntese, são produzidos dois subprodutos (resíduos) que poderão ser valorizados, tal como se esquematiza na Figura III. 3.

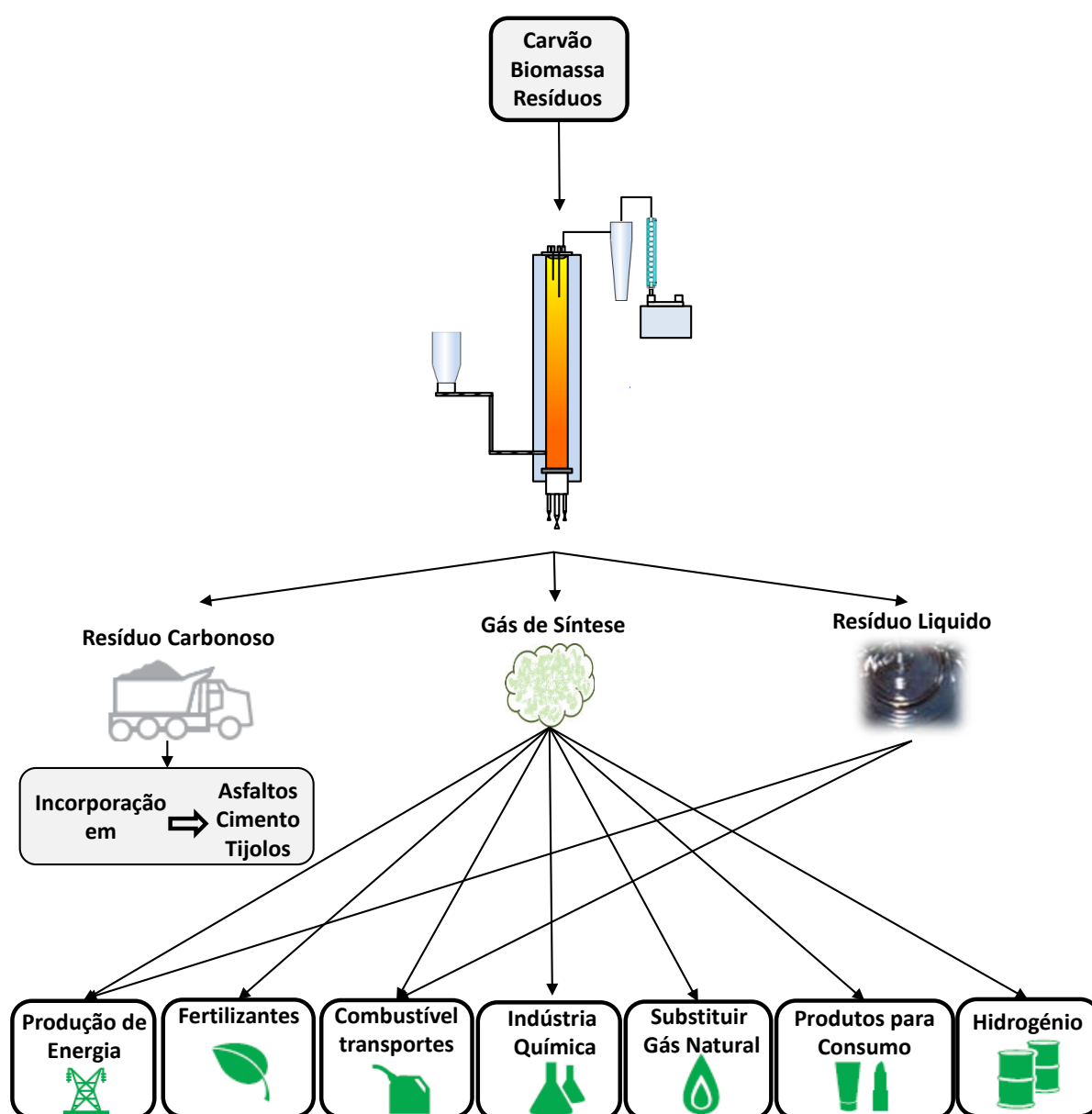


Figura III. 3 Representação esquemática do processo de gasificação e das diferentes aplicações dos seus produtos e resíduos (adaptado de Gasification Technologies Council, 2013).

As características do gás produzido, nomeadamente o seu poder calorífico, teor de alcatrões e presença, ou não, de espécies químicas de enxofre, cloro e azoto, são fortemente influenciadas pelo tipo de combustível usado no processo, tipo de reator ou tecnologia, condições de operação (nomeadamente temperatura) e pelo tipo de agente oxidante utilizado que poderá ser ar, oxigénio, vapor de água ou mistura destes (Spliethoff, 2001).

A oxidação parcial do combustível com ar, conduz à produção de um gás de síntese com um poder calorífico relativamente baixo (entre 4 e 7 MJ/m³_n, devido ao efeito de diluição do azoto presente no ar (até 60 %). O poder calorífico deste gás é muito baixo para poder ser usado em turbinas a gás de concepção convencional, onde o gás natural com um poder calorífico de 38 MJ/m³_n é o combustível usualmente queimado. Contudo, nos últimos anos tem sido desenvolvida uma nova geração de turbinas, com capacidade de queimar de forma eficiente gases com baixos valores de poder calorífico (desde que estejam a uma temperatura relativamente baixa e livres de contaminações de modo a proteger a turbina). Os problemas inerentes aos efeitos de diluição do azoto, poderão ser minimizados pela utilização de um ar enriquecido em oxigénio, *i.e.* com um conteúdo de oxigénio superior a 21 % e até 50 %.

A utilização de oxigénio puro como agente oxidante, permite a produção de um gás de síntese praticamente livre da presença de azoto atmosférico e, como tal, com um poder calorífico compreendido entre 10 e 15 MJ/m³_n. O investimento adicional e os custos de operação inerentes à produção de oxigénio nas unidades de separação de ar são bastante elevados, parecendo ser apenas viáveis quando se consideram centrais de larga escala, *i.e.* com capacidades de processamento de combustível sólido superiores a 100 kton/ano (Arena, 2012).

A utilização de vapor de água como agente oxidante permite a formação de um gás rico em compostos de hidrogénio, de poder calorífico médio (entre 15 e 20 MJ/m³_n) e livre de azoto atmosférico. A utilização de vapor de água parece ser o agente de oxidação mais adequado quando se pretende encarar a gasificação como um processo de produção de hidrogénio, pois permite enriquecer o gás em hidrogénio, por reação do metano (CH₄) e dos hidrocarbonetos pesados (C_nH_m) por *steam reforming* (Reação III. 1) e o monóxido de carbono (CO) por *water-gas shift* (Reação III. 2) (Arena, 2012; Higman e Burgt, 2003).



Independentemente das condições de gasificação (combustível, temperatura, agente oxidante e tipo de reator) o processo é constituído por diversas fases, comuns a todos os tipos de gasificadores. Na Tabela III. 1 estão apresentadas as diferentes fases e gamas de temperatura a que ocorre a gasificação.

Tabela III. 1 Diferentes fases do processo de gasificação (adaptado de Basu, 2006).

Fases	Temperatura (°C)
Secagem	≈ 150
Pirólise	150 - 700
Redução	800 - 1100
Oxidação	700 – 1500

Durante a secagem é removida toda a humidade do combustível. Na fase da pirólise ocorre a libertação de componentes voláteis e a produção do resíduo carbonoso, e na zona de oxidação, dá-se a reação entre o carbono do combustível e o agente de gasificação (oxigénio, ar ou vapor de água). Dadas as características redutoras da atmosfera reacional, durante o processo de redução (gasificação propriamente dita), os elementos mais abundantes nos combustíveis, tais como carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio, enxofre e cloro são convertidos para as suas formas reduzidas originando o chamado gás de síntese (Wetherold *et al.*, 2000).

Apesar da tecnologia de gasificação respeitar determinados parâmetros básicos, nomeadamente agentes de gasificação e temperatura de reação, a forma como o agente de gasificação contacta com o combustível determina o tipo de gasificador utilizado. Neste sentido, podem distinguir-se dois tipos gerais de gasificadores, *i.e.* leito fixo e fluidizado, como se indica no diagrama que se apresenta na Figura III. 4.

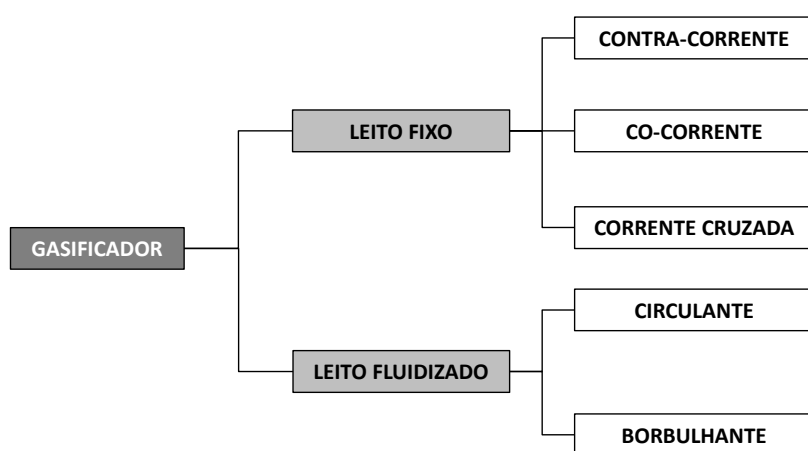


Figura III. 4 Classificação dos diferentes tipos de gasificadores.

Os gasificadores de leito fixo podem ainda ser divididos em três categorias: co-corrente, contra-corrente e corrente cruzada. O gasificador mais simples é o de contra-corrente ou *updraft* (Figura III. 5 (a)), no qual o combustível é introduzido no topo do reator, movendo-se em sentido descendente, à medida que ocorre a sua conversão. O agente de gasificação é injetado na parte inferior do reator, ocorrendo a libertação do gás de síntese no topo.

A principal diferença entre os gasificadores em contra-corrente e em co-corrente é que nestes últimos o agente oxidante é injetado no topo ou na parte lateral do reator, o que faz

com que o gás de síntese formado circule no sentido descendente, sendo libertado na base do reator. A principal desvantagem dos sistemas em co-corrente é a elevada quantidade de cinzas produzidas.

Os gasificadores de corrente cruzada ou *crossdraft* (Figura III. 5 (c)) são os mais complexos, sendo adaptados para a utilização de carvão vegetal (Quaak *et al.*, 1999).

Todos os gasificadores de leito fixo e, especialmente os do tipo contra-corrente e de corrente cruzada, apresentam uma elevada sensibilidade à produção de alcatrões. Por esta razão, o uso destes sistemas caracteriza-se por uma baixa eficiência de processo (Lettner *et al.*, 2007).

Os resíduos utilizados na presente tese foram produzidos numa instalação de leito fluidizado. Por esta razão, será dada maior relevância às características e modo de operação deste tipo de gasificador. Porém, será também focada a gasificação integrada com ciclo combinado, por ser a tecnologia de gasificação economicamente mais favorável.

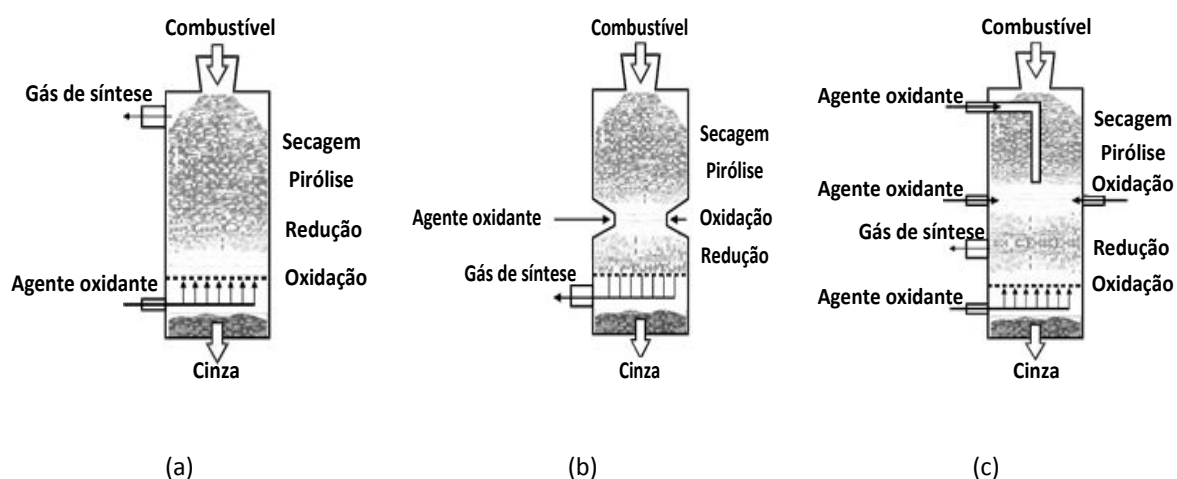


Figura III. 5 Gasificadores de leito fixo de (a) contra-corrente, (b) co-corrente, (c) corrente cruzada (adaptado de Lettner *et al.*, 2007).

III.2.1 Gasificação em leito fluidizado

A gasificação em leito fluidizado foi originalmente desenvolvida para superar os problemas operacionais apresentados pela gasificação de combustíveis com elevadas percentagens de cinzas em leito fixo. As temperaturas de operação situam-se aproximadamente entre 750 °C e 900 °C, *i.e.* menores que as utilizadas na gasificação em leito fixo (1200-1500 °C) (Quaak *et al.*, 1999).

O agente oxidante e o combustível são misturados num leito aquecido contendo um sólido granular, como por exemplo areia, que se encontra em suspensão devido à introdução do gás em sentido ascendente, pelo fundo do reator. O facto de estar em suspensão permite-lhe

adquirir características semelhantes a um fluido, razão pela qual a areia é considerada o agente fluidizante do processo.

Devido à intensa mistura entre o combustível e o agente oxidante, não há distinção entre as diferentes zonas (secagem, pirólise, oxidação e redução) existindo uma temperatura uniforme em todo o leito (Obernberger e Thek, 2008).

Os dois tipos de gasificadores em leito fluidizado encontram-se esquematizados na Figura III. 6.

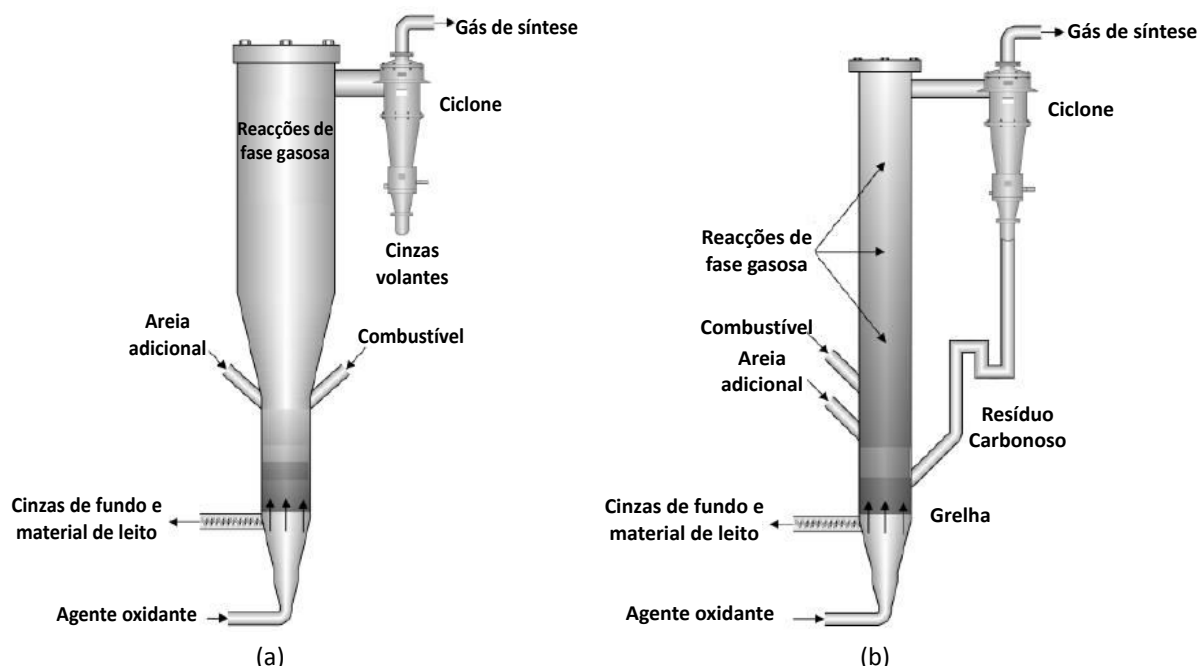


Figura III. 6 Gasificadores de leito fluidizado (a) borbulhante e (b) circulante (adaptado de Obernberger e Thek, 2008).

Os resíduos sólidos utilizados na presente tese foram produzidos num reator de leito fluidizado borbulhante (Figura III. 6 (a)). Este tipo de reator foi introduzido no mercado em 1926. A sua simplicidade tornou-o atrativo para a gasificação de carvão podendo ainda ser utilizado em centrais de biomassa com capacidades de produção inferiores a 25 MW_t. Este tipo de gasificador apresenta, porém, a desvantagem de não se conseguir obter uma boa conversão de sólidos. O elevado grau de mistura do combustível promove o processo de gasificação, no entanto, devido à mistura do gás de síntese com resíduos parcialmente gasificados, dá-se origem ao arrastamento de partículas para a corrente gasosa, reduzindo-se assim o rendimento do processo. Uma outra desvantagem destes gasificadores é a baixa difusão do oxigénio, o que origina a criação de condições oxidantes na parte inferior do reator, diminuindo a eficiência do processo.

Os gasificadores de leito circulante (Figura III. 6 (b)), que apresentam uma excelente transferência de massa e calor e maiores tempos de residência, conseguem obter uma maior

conversão do combustível. Deste modo, nestes gasificadores o processo é mais eficiente estando a emergir como a melhor opção para projetos de gasificação de biomassa em pequena e larga escala.

Vários estudos têm demonstrado que, independentemente do tipo de gasificador utilizado, a gasificação é uma tecnologia que permite de facto um decréscimo de emissões de GEE e material particulado para a atmosfera, bem como a produção de vetores energéticos, como o H_2 (Saxena *et al.*, 2008). Apesar disso, a tecnologia apresenta algumas limitações, nomeadamente elevada produção de alcatrões, elevados custos de operação e o facto de ainda não ser uma tecnologia completamente testada à escala industrial. Neste sentido, Pinto F. *et al.* (2012, 2010, 2009, 2008, 2007) têm efetuado estudos com vista a minorar a produção de alcatrões e outros compostos tóxicos durante o processo.

No que respeita à produção de resíduos sólidos, a gasificação poderá contudo ocupar uma posição de destaque em sistemas integrados de valorização, dado que estes apresentam, por vezes, algumas características pozolânicas, que lhes permitem ser utilizados em diversas aplicações (Holt e Raivio, 2006). Dependendo das condições em que são produzidos, os resíduos sólidos apresentam igualmente um elevado teor em carbono, pelo que podem ser valorizados energeticamente (Galhetas *et al.*, 2012; Gómez-Barea *et al.*, 2009; Wagner *et al.*, 2008; Collot, 2006), sendo esta uma alternativa à deposição em aterro. As pequenas granulometrias das partículas de ciclone limitam, no entanto, a sua valorização energética. Por esta razão encontram-se em estudo metodologias adequadas à valorização destas partículas, nomeadamente incorporação em tijolos (Fernández-Pereira *et al.*, 2011) e extração dos metais presentes por Arroyo *et al.* (2009) e Font *et al.* (2007 e 2005).

III.2.2 Gasificação integrada com ciclo combinado

Num sistema gasificação integrada com ciclo combinado o processo de gasificação, é associado à tecnologia utilizada em instalações de ciclo combinado para produção de eletricidade, nomeadamente através da utilização de turbinas de gás e vapor. Estes sistemas – onde o carvão juntamente com o coque de petróleo, biomassa e resíduos sólidos urbanos são os combustíveis mais utilizados – permitem um abastecimento contínuo de combustível, sem a existência do elevado nível de emissões gasosas associadas aos sistemas típicos de combustão.

O gás de síntese produzido por IGCC, depois de limpo é queimado em turbinas a gás de elevada eficiência para produzir eletricidade (Figura III. 7). O excesso de calor libertado é aproveitado, sendo convertido em vapor e enviado para uma turbina de modo a produzir eletricidade adicional. As turbinas de gás podem operar durante os períodos de manutenção do gasificador queimando gás natural como combustível auxiliar, ou podem co-incinerar o gás

de síntese juntamente com o gás natural, nos casos em que existe uma carência de produção de gás de síntese (Gasification Technologies Council, 2013).

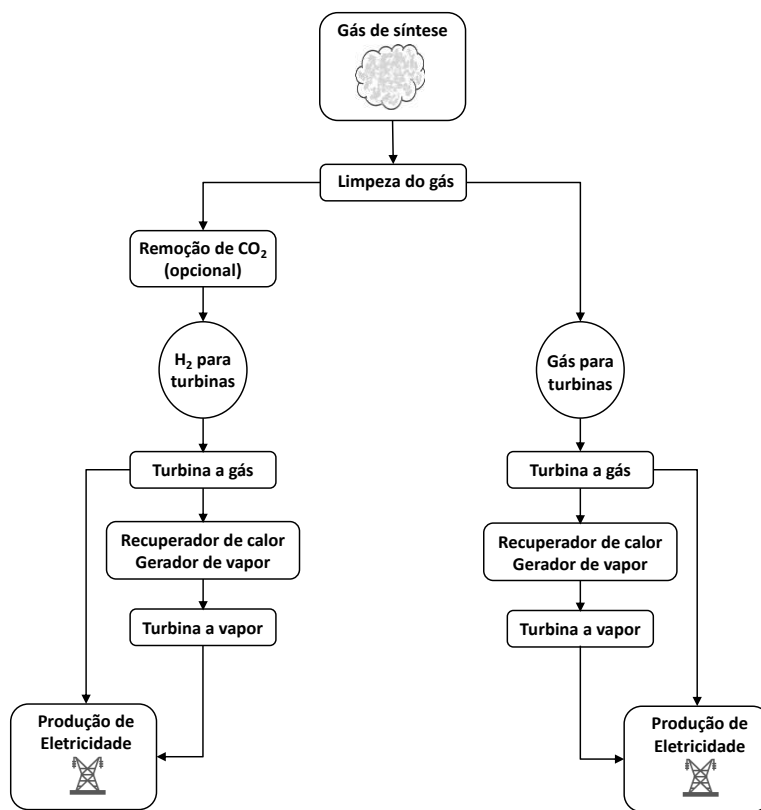


Figura III. 7 Representação esquemática do processo de gasificação integrada com ciclo combinado (adaptado de Gasification Technologies Council, 2013).

III.3 Implementação das instalações de gasificação

De acordo com a base de dados do *National Energy Technology Laboratory* (NETL, 2010), a capacidade mundial de gasificação garantiu, até ao momento, um crescimento na produção de gás de síntese de 70817 MW_t, em 412 gasificadores presentes nas 144 centrais operacionais. A base de dados demonstra também que 11 centrais, com 17 gasificadores, estão presentemente em construção e que existem mais 37 centrais projetadas que irão suportar a operação de 76 gasificadores até 2016. Genericamente, a maioria das centrais (40 em 48) irá utilizar carvão como matéria prima. De facto, como se pode verificar pela Figura III. 8, o carvão lidera ainda o mercado de gasificação mundial, sendo que 62 % das instalações utiliza este combustível para produção de gás de síntese. Está ainda previsto que a capacidade de produção de gás de síntese nas novas centrais seja de 51288 MW_t, o que significa um aumento de mais de 72 %.

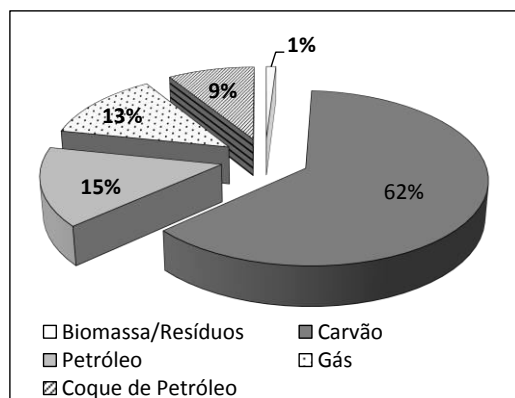


Figura III. 8 Combustíveis utilizados mundialmente no processo de gasificação (adaptado de NETL, 2010).

III.3.1 Desenvolvimento por região

As centrais de gasificação encontram-se atualmente distribuídas por 29 países. A região da Ásia/Austrália é detentora de 39 % da capacidade total em operação (Figura III. 9 (a)). A região de África/Médio Oriente atingiu a segunda posição, graças ao rápido desenvolvimento no Qatar. Dos 10857 MW_t de capacidade de produção de gás de síntese presentemente em construção, 70 % está a ser construído no continente Asiático e na Austrália, 16 % na Europa e, 15 % na América do Norte (Figura III. 9 (b)). Com 95 % da capacidade total de produção de gás de síntese planeada, a América do Norte apresenta potencial para liderar o crescimento mundial até 2016. Os restantes 5 % serão originados pela Ásia/Austrália, com a China a liderar o desenvolvimento (Figura III. 9 (c)).

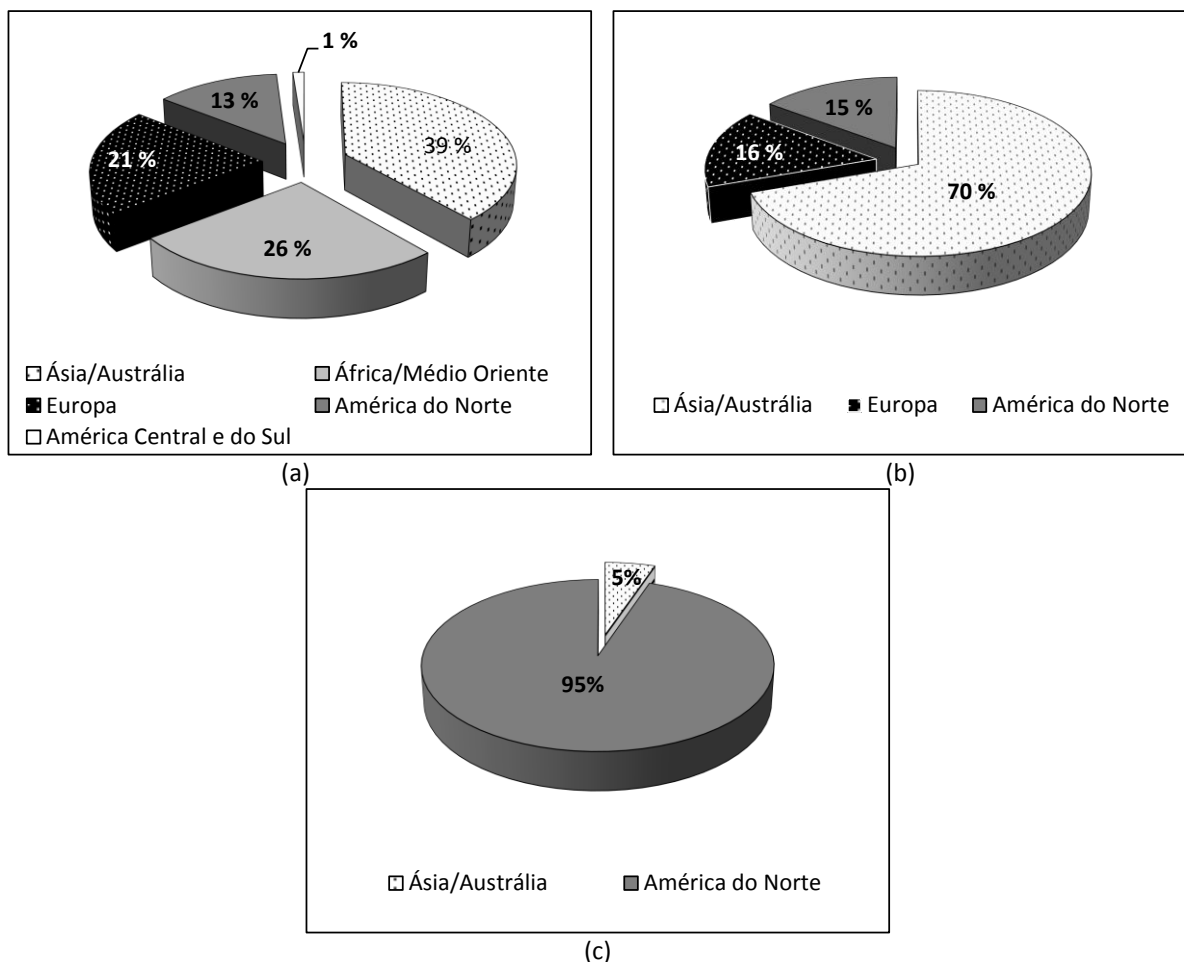


Figura III. 9 Capacidade mundial de gasificação por região: (a) centrais em operação; (b) centrais em construção; (c) centrais planeadas (adaptado de NETL 2010).

Na Tabela III. 2 apresentam-se as principais características de algumas centrais existentes.

Tabela III. 2 Características de algumas instalações de gasificação existentes (adaptado de Arena, 2012; Granatstein, 2003).

Companhia	Localização	Tipo de Gasificador	Combustível	Âmbito	Capacidade
JFE/Thermoselect	Nagasaki, Japão	Co-corrente	RSU ¹ (300 ton/dia)	Produção de energia	2,9 GWh/ano
Ebara TwinRec	Kawaguchi, Japão	LFC ²	RSU ¹ (420 ton/dia)	Produção de energia	2 GWh/ano
Servizi Ambientali Area Fiorentina	Chianti, Itália	LFC ²	CDR ³ (100 ton/dia)	Produção de gás para queima em cimenteira	9,4 GWh/ano
Corenso United, Ltd	Varkaus, Finlândia	LFB ⁴	informação não disponível	Produção de energia	165 GWh/ano

¹ RSU – Resíduos Sólidos Urbanos; ² LFC – Leito fluidizado circulante; ³ CDR – Combustíveis Derivados de Resíduos; ⁴ LFB – Leito fluidizado borbulhante.

No que respeita a instalações industriais de IGCC, existem neste momento quatro em operação (> 250 MW) que baseiam o seu funcionamento na utilização de carvão, estando as suas principais características listadas na Tabela III. 3.

Tabela III. 3 Instalações de gasificação integrada com ciclo combinado atualmente em operação (adaptado de Maurstad, 2005).

Localização	Empresa	Capacidade (MW)	Modelo de Gasificador	Modelo de turbina	Data de início de operação
Buggenum, Holanda	Nuon Power Buggenum	253	Shell	Siemens SGT5-2000E	1994
West Terre, Indiana (E.U.A.)	Wabash River	262	Conoco Phillips E-gas	GE 7FA	1995
Mulberry, Flórida (E.U.A.)	Polk Power Station	250	GE com recuperação calor	GE 7FA	1996
Puertollano, Espanha	Puertollano	298	Prenflo	Siemens SGT5-4000F	1998

III.3.2 Gasificação em Portugal

Considerando o desenvolvido da tecnologia de gasificação em Portugal, verifica-se que existe apenas uma central, em Vila Velha de Ródão que pertence à Portucel Tejo SA e que produz calor a partir de biomassa.

Nesta central, em operação desde 1986, procede-se à conversão de casca de pinheiro em gás de síntese, por gasificação em leito fluidizado (12 MW_t). O gás produzido é utilizado para produção de calor, sendo 85 % queimado num forno de cal e o restante (15 %) utilizado num gerador de vapor para secagem da casca de pinheiro utilizada como combustível do processo.

No que respeita à investigação e desenvolvimento do processo, Portugal é detentor de duas centrais à escala piloto, uma nas instalações do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG, em Lisboa) e outra no Instituto Politécnico de Portalegre. Tendo em conta a crescente utilização de fontes de combustíveis fósseis que têm contribuído para um aumento da poluição atmosférica, os estudos desenvolvidos nestas duas instalações piloto têm-se centrado na utilização de diversos tipos de biomassa de modo a conseguir uma optimização do processo para a utilização de combustíveis alternativos, com impactos relativamente reduzidos (Kaltschmit *et al.*, 1998).

Na Tabela III. 4 apresentam-se as principais características técnicas associadas às três centrais portuguesas mencionadas anteriormente.

Tabela III. 4 Características técnicas das instalações de gasificação existentes em Portugal.

Localização / Detentor	Tipo	Estágio	Combustível	Capacidade
Vila Velha de Ródão / Portucel	LFC	Comercial	Casca de Pinheiro	12 MW_t
Lisboa / LNEG	LFC	Piloto	Biomassa	-
Portalegre / Instituto Politécnico	LCB	Piloto	Biomassa	-

Apesar dos avanços em alguns sistemas de gasificação, nomeadamente nos sistemas de gasificação integrada, é de prever um forte aumento de produção de resíduos sólidos, essencialmente removidos dos ciclones dos reatores, cuja gestão sustentável e reutilização requer o conhecimento aprofundado das suas características. Esta é a temática a que se dedica a presente tese, onde serão avaliadas as potencialidades dos resíduos sólidos (de leito e ciclone), produzidos num reator de gasificação em leito fluidizado borbulhante, tendo em vista a sua valorização como precursores de carvões ativados.

III.4 Resíduos do processo de gasificação

Como já referido anteriormente, num sistema de gasificação o objetivo principal é a produção de um gás de síntese que poderá ser utilizado em diversas aplicações (ver Figura III. 3). Porém, à semelhança do que acontece noutros processos de conversão térmica, nem todos os reagentes são convertidos na desejada fração gasosa e, portanto, juntamente com o gás de síntese são também originados dois tipos de resíduos, líquidos e sólidos (ver Figura III. 3). Nesta secção, far-se-á uma descrição das características associadas aos resíduos de gasificação que será mais aprofundada no caso dos resíduos sólidos, cuja valorização é o tema principal da presente tese.

III.4.1 Resíduos líquidos

O resíduo líquido produzido no processo de gasificação é rico em compostos orgânicos (benzeno, naftaleno, tolueno, xileno, fenol, pireno e piridina), sendo vulgarmente designado por alcatrão. A sua produção poderá constituir um problema para o processo, especialmente se a gasificação ocorrer a temperaturas demasiado baixas para proporcionar o craqueamento térmico do alcatrão ($< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), podendo não só diminuir o poder calorífico do gás de síntese, como também conduzir a elevadas emissões de CO, hidrocarbonetos e cinzas (Klinghoffer *et al.*, 2011; Higman e Burgt, 2003).

Desta forma, a limpeza do gás de síntese antes da sua utilização em turbinas revela-se um procedimento imprescindível, de modo a otimizar o seu desempenho (Klinghoffer *et al.*, 2011). Os sistemas de limpeza para remoção de alcatrões mais comuns são as torres de lavagem (*scrubbers*), nas quais um *spray* de água promove a condensação deste resíduo. Porém, outros contaminantes poderão condensar juntamente com os alcatrões, nomeadamente ácido clorídrico (HCl), óxidos de enxofre (SO_x) e, dependendo da temperatura do condensador, metais alcalinos. Surge assim o problema da contaminação da água, que terá de ser devidamente tratada (Palma, 2013).

III.4.2 Resíduos sólidos

Juntamente com o resíduo líquido, durante o processo ocorre igualmente a produção de dois tipos de resíduos sólidos com granulometrias distintas, comumente designados de resíduos carbonosos. No caso da utilização de um sistema de leito fluidizado, os resíduos sólidos de maiores dimensões ($3\text{ mm} < \phi < 5\text{ mm}$) acumulam-se no leito, juntamente com a areia utilizada para fluidização do processo. Os resíduos de dimensões mais reduzidas ($\phi < 0,5\text{ mm}$) são transportados com o gás podendo ser removidos da corrente gasosa com auxílio de ciclones (Figura III. 10).

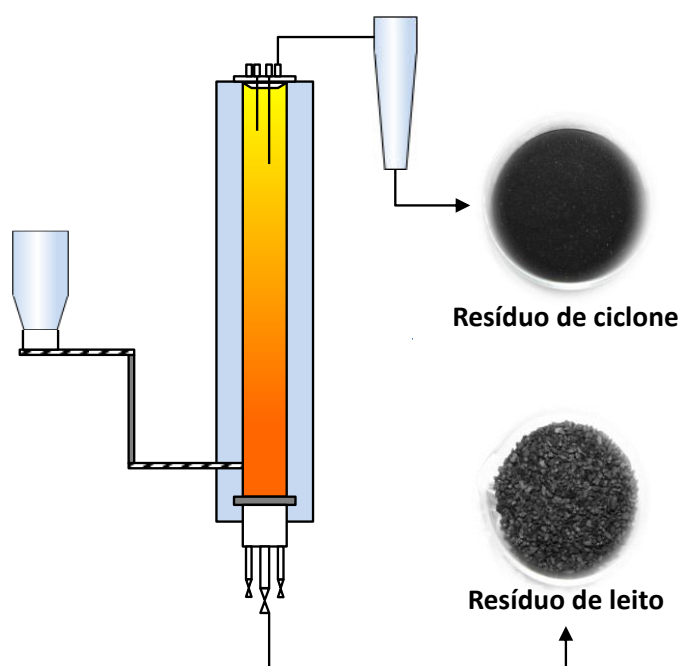


Figura III. 10 Representação esquemática dos resíduos de leito e ciclone e respectivos locais de recolha no reator.

A informação existente no que se refere às características e controlo de impactos ambientais dos resíduos sólidos resultantes da gasificação é limitada. O seu conhecimento é de extrema importância no sentido de efetuar uma correta eliminação ou valorização em condições de segurança.

Para uma correta gestão de resíduos, a presença de metais na sua composição merece especial atenção, não só no que respeita à sua concentração e à forma como se distribuem pelos resíduos (leito ou ciclone), mas também ao comportamento de lixiviação que pode contribuir para a toxicidade ambiental dos resíduos. Neste contexto, têm sido desenvolvidos diversos estudos com vista à determinação da mobilidade de contaminantes dos resíduos para o meio ambiente (Kim, 2009; Pinto *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2004; Helble *et al.*, 1996; Benson *et al.*, 1996).

Wang *et al.* (2004), utilizando cinzas e resíduos provenientes, respetivamente, da combustão e gasificação de carvões de três regiões distintas nomeadamente, Ermelo (EL) e

Datong (DT) na República da África do Sul e, Taiheiy (THY) na China, efetuaram estudos de lixiviação em meio ácido. Desta forma, puderam avaliar a mobilidade de contaminantes nas cinzas de combustão e nos resíduos de gasificação produzidos. Este estudo revelou que alguns metais (Be, V, Co, Cr e Ni) se apresentavam em teores menores nos lixiviados dos resíduos carbonosos de gasificação relativamente às cinzas de combustão estudadas (Figura III. 11).

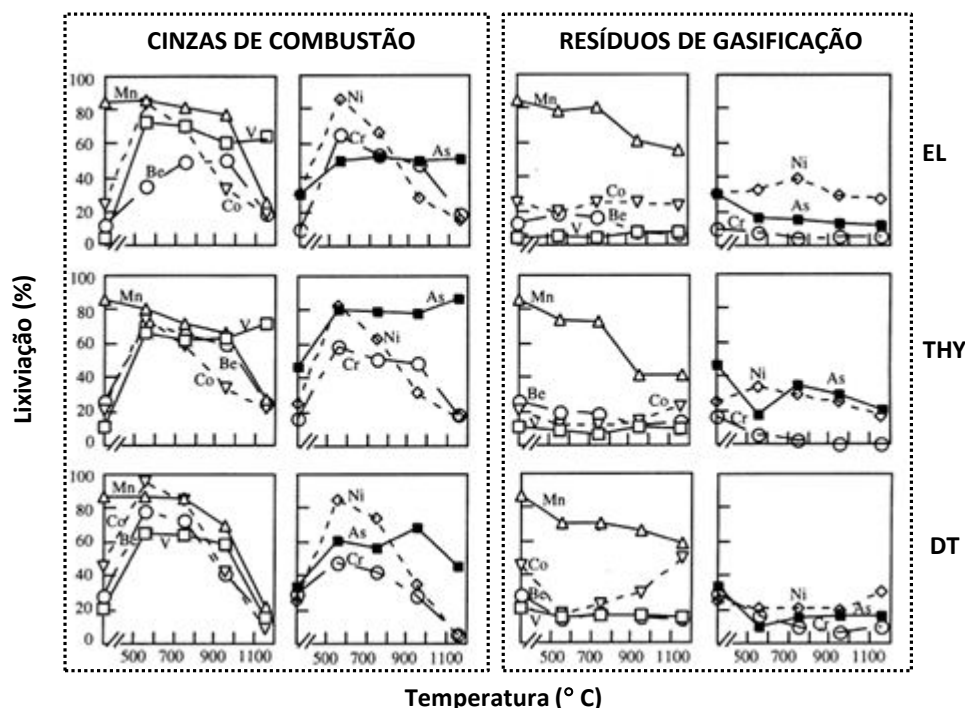


Figura III. 11 Lixiviação de espécies metálicas de cinzas e resíduos carbonosos de diferentes carvões (Wang *et al.*, 2004).

Em 2008, Pinto *et al.*, identificaram a presença de alguns metais pesados nos resíduos de leito e ciclone resultantes da gasificação de misturas de carvão, coque e pinho. Apesar dos elevados teores em metais detetados na composição dos resíduos, foi verificado que os mesmos não apresentavam uma lixiviabilidade significativa.

De facto, apesar das preocupações inerentes à possível contaminação ambiental, análises efetuadas aos resíduos sólidos produzidos em diferentes processos de gasificação têm consistentemente demonstrado que, de acordo com as definições do *Resource Conservation and Recovery Act* (RCRA), os resíduos não apresentam toxicidade. O teor de metais pesados na sua constituição é por vezes elevado, no entanto, segundo Wetherold *et al.* (2000) a matriz vítrea dos resíduos de gasificação imobiliza os metais eliminando ou reduzindo a sua lixiviabilidade.

Aliado à baixa toxicidade dos resíduos, alguns estudos têm demonstrado que, de uma forma geral, estes apresentam elevados teores de carbono, nomeadamente 42-75% (Galhetas *et al.*, 2012) o que, considerando o reaproveitamento dos resíduos, poderá ser uma vantagem

tendo em vista a sua valorização como precursores de carvões ativados, ou até mesmo como combustível num processo de conversão termoquímica.

Apesar dos estudos realizados (Galhetas *et al.*, 2012; Kim, 2009; Pinto *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2004; Helble *et al.*, 1996; Benson *et al.*, 1996) terem demonstrado que os resíduos sólidos de gasificação apresentam uma baixa lixiviabilidade de componentes inorgânicos, é necessário ter-se em consideração a matéria orgânica que, devido à condensação dos alcatrões, poderá ficar incorporada na sua estrutura (como é o caso dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos – PAHs, do acrónimo inglês para *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*), e que poderá ser lixiviada para o meio ambiente. A avaliação da mobilidade da matéria orgânica presente nos resíduos para a fase aquosa, torna-se assim um parâmetro a que deverá ser dada atenção, com vista a uma gestão sustentável e desenvolvimento de alternativas de reutilização.

III.4.3 Gestão de resíduos sólidos

De acordo com a literatura não existe uma nomenclatura específica que classifique adequadamente os resíduos de gasificação. Porém, considerando a secção 10 da Lista Europeia de Resíduos (LER), que engloba os resíduos de processos térmicos, os resíduos de gasificação são classificados como cinzas, escórias ou poeiras ou até mesmo como resíduos não especificados.

Dado não se enquadrarem numa classe específica, a avaliação de todas as potencialidades dos resíduos de gasificação deve ser alvo de investigação aprofundada, com vista a uma possível valorização em alternativa à deposição em aterro (procedimento adotado no caso de se considerar que o resíduo é uma cinza ou escória). De facto, a presença de elevados conteúdos de matéria orgânica constitui, para além de um desperdício de energia, uma prática contrária à diminuição da deposição de resíduos orgânicos em aterros tal como descrito na Diretiva do Conselho de Ministros 1999/31/CE.

Numa perspetiva de maximização da reciclagem e da valorização, o Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, cria um enquadramento que visa a recuperação dos resíduos potencialmente valorizáveis e encaminhados para aterro, admitindo-se a deposição justificada, desde que identificado o local de destino. Deste modo, o referido Decreto-lei contempla uma estratégia para a recuperação de resíduos valorizáveis de aterro, a qual prevê que:

- i. Os resíduos potencialmente valorizáveis encaminhados para aterro ou aí depositados podem ser recuperados para efeitos de valorização;
- ii. É admitida a deposição temporária, em célula devidamente sinalizada, de resíduos valorizáveis recuperados de massa indiferenciada de resíduos encaminhados para o

aterro, tendo em vista a posterior valorização em unidades existentes ou em construção;

Através da adoção desta estratégia, o Decreto-Lei 183/2009 de 10 de Agosto fixa o objetivo de, até Julho de 2020, reduzir os resíduos urbanos biodegradáveis, destinados aterro, para 35 % da quantidade total, em peso, dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995.

Considerando a elevada produção anual de resíduos sólidos em algumas das centrais de IGCC descritas anteriormente, nomeadamente na central de Puertollano onde são produzidas anualmente 12000 ton de resíduos de ciclone e 90000 ton de resíduos de leito (Chimenos *et al.*, 2013), verifica-se que de facto a deposição em aterro não pode ser uma solução para a gestão dos resíduos sólidos resultantes do processo de gasificação. A sua baixa toxicidade considerando a mobilidade de metais pesados para a fase aquosa, bem como os seus elevados teores em carbono mencionados anteriormente, são dois fatores a considerar, com vista a atribuir um valor acrescentado aos resíduos, enfatizando as suas potencialidades de valorização.

III.4.4 Valorização de resíduos sólidos

Como referido anteriormente, apesar da componente orgânica associada à composição dos resíduos carbonosos não ser um parâmetro considerado nos estudos efetuados (Kim, 2009; Pinto *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2004; Helble *et al.*, 1996; Benson *et al.*, 1996), a baixa lixiviabilidade da fração inorgânica para o meio aquoso tem sido demonstrada (Galhetas *et al.*, 2012). Desta forma, têm sido desenvolvidos estudos que visam a procura de novas aplicações para os resíduos. Neste contexto, na presente secção serão apresentados os estudos desenvolvidos a nível laboratorial e industrial, visando a valorização dos resíduos sólidos produzidos em sistemas de gasificação.

Escala laboratorial

Resíduos de leito

Considerando o reaproveitamento energético dos resíduos carbonosos provenientes do leito do reator, Galhetas *et al.* (2012) provaram que era possível queimar os resíduos produzidos pela co-gasificação de carvão e pinho sendo as emissões de CO, NO_x, N₂O e SO₂ observadas, inferiores às da combustão da mesma mistura. A aplicação de ensaios de lixiviação, segundo o método europeu EN 12457, revelou ainda que, no que respeita à mobilidade de metais pesados para fase aquosa, a toxicidade das cinzas resultantes da combustão dos resíduos de gasificação era inferior à das cinzas produzidas pela combustão do carvão e do pinho.

Ainda no âmbito do estudo do potencial energético dos resíduos têm sido efetuados diversos trabalhos que visam a avaliação da sua reatividade quando gasificados em diferentes condições de atmosfera reacional (Smolinski *et al.*, 2010; Haykiri-Acma *et al.*, 2007; Mermoud *et al.*, 2006; Klose e Wölki., 2005; Devi *et al.*, 2000; Tancredi *et al.*, 1996).

De acordo com Keown *et al.* (2008), os resíduos originados pela gasificação de combustíveis de qualidade inferior (tal como a biomassa), exibem reatividades de gasificação superiores aos obtidos a partir de combustíveis de qualidade superior. Estes autores referem ainda que existem três fatores que afetam a reatividade dos resíduos: a estrutura da matéria carbonosa, a concentração dos metais de matriz (que podem atuar como catalisadores nas transformações térmicas dos resíduos) e a forma química e dispersão sob a qual estes metais se apresentam nos resíduos. O estudo permitiu ainda constatar que a gasificação de biomassa, especialmente a baixas temperaturas (<900 °C) tal como é usual em sistemas de gasificação em leito fluidizado, produz um resíduo carbonoso extremamente reativo, o qual pode ser gasificado rapidamente por contacto com agentes de gasificação, como por exemplo vapor de água. Contudo, dada a elevada heterogeneidade e reatividade do resíduo, verifica-se que a sua estrutura é frágil e propícia a transformações quando sujeita a condições externas, tal como o ataque pelo agente de gasificação durante o processo.

Devi *et al.* (2000), utilizando resíduos carbonosos provenientes de biomassa, estudaram o efeito catalítico individual do potássio e do cálcio na gasificação com ar. Verificaram que a reatividade de resíduos ricos em cálcio decrescia com o aumento da temperatura enquanto que, no caso dos resíduos com potássio a reatividade aumentava para temperaturas elevadas.

Têm igualmente sido desenvolvidos trabalhos tendo em vista a valorização dos resíduos carbonosos mediante a sua incorporação em betão. Um estudo que considerou este tipo de valorização (Holt e Raivio, 2006) comprovou que, devido à sua composição química ser muito rica em carbono, a utilização dos resíduos na construção se encontrava limitada à sua incorporação em pavimentos de betão compactado. Para além da vantagem dos resíduos se assemelharem muito ao cimento, foi verificado ainda que a sua incorporação originou o desenvolvimento de uma coloração escura no pavimento, facto vantajoso pois demonstra a possível utilização dos resíduos como pigmento.

Resíduos de ciclone

Tem sido demonstrado que os resíduos de ciclone apresentam, de uma forma geral, uma toxicidade semelhante à dos resíduos de leito, *i.e.* toxicidade baixa ou nula, considerando a mobilidade de metais para a fase aquosa (Galhetas *et al.*, 2012). Contudo, a reduzida granulometria dos resíduos de ciclone limita a sua valorização como combustível em sistemas de conversão térmica, pelo que têm sido exploradas outras alternativas. De facto, por apresentarem menores dimensões, estes resíduos são transportados com a corrente gasosa,

retendo na sua constituição alguns elementos inorgânicos. Por essa razão, Eberhardt e Pan (2012) comprovaram a aptidão de resíduos de ciclone resultantes da gasificação de pinho (sem qualquer tratamento prévio) como adsorventes de componentes voláteis em sistemas de gasificação.

Os resíduos de ciclone podem também ser considerados uma fonte de elementos valiosos como o germânio (Ge), gálio (Ga) ou vanádio (V). Neste contexto, o estudo desenvolvido por Font *et al.*, 2005 sobre resíduos de ciclone provenientes da gasificação de carvão Puertollano (num sistema de IGCC), permitiu comprovar a solubilidade de germânio presente nos resíduos, atingindo-se rendimentos de extração deste elemento compreendidos entre 53 e 86 %. Arroyo *et al.* (2009), deram continuidade a este trabalho com o objetivo de encontrar um método viável para recuperar o Ge das soluções aquosas obtidas tendo verificado que, pela adição de ácido sulfídrico (H_2S) era possível precipitar o sulfureto de germânio (GeS_2) contido nas soluções, possibilitando a sua extração.

Font *et al.* (2007), verificaram ainda que os mesmos resíduos apresentavam na sua matriz elevados teores de gálio, essencialmente sob a forma de óxido de gálio (Ga_2O_3), e vanádio. Tendo em vista a recuperação destes metais, realizaram extrações múltiplas com hidróxido de sódio (NaOH) para diferentes condições de temperatura, razão NaOH/resíduo, concentração de NaOH e tempo de contacto. Nas melhores condições foi possível extrair 99 % do Ga presente na matriz dos resíduos. Porém, no que respeita à extração do V, foram obtidos rendimentos de extração muito baixos, mesmo em condições extremas de alcalinidade, pelo que o método utilizado não se apresentou viável para a recuperação deste metal.

Num estudo mais recente Chimenos *et al.* (2013), usando resíduos de ciclone provenientes da gasificação de carvão Puertollano, verificaram que, aquando da extração de germânio, eram igualmente detetadas quantidades residuais de arsénio, antimónio e níquel nas águas de extração. Para otimizar o processo de separação do Ge, ensaiaram processos de extração em diferentes atmosferas oxidantes, tendo concluído que independentemente das condições experimentais, o processo permitia a obtenção de lixiviados com menores quantidades de contaminantes, sem ser verificada uma alteração significativa nos rendimentos de extração de germânio ($\approx 68\%$).

A utilização de cinzas de ciclone provenientes de combustão e resíduos de ciclone originados pela gasificação de carvão de Puertollano para produção de zeólitos foi considerada por Font *et al.* (2009). Os resultados demonstraram que os zeólitos produzidos a partir de ambos os resíduos apresentavam um grau de pureza bastante elevado (49-80 %) com capacidade para serem favoravelmente utilizados em aplicações ambientais.

Apesar de grande parte das aplicações dos resíduos de ciclone produzidos por gasificação se focarem na extração de metais de elevado valor económico, outras vias poderão igualmente ser viáveis no que respeita à valorização dos resíduos. Neste contexto, Fernández-Pereira *et al.* (2011), empregaram resíduos de ciclone produzidos pela gasificação de resíduos de processamento de azeite para a produção de tijolos. Utilizando moldes e métodos de cura convencionais, conseguiram incorporar cerca de 20 % de resíduos de ciclone na composição dos tijolos. As propriedades dos materiais obtidos foram comparadas com as dos materiais comerciais, verificando-se que os tijolos produzidos a partir dos resíduos apresentavam características idênticas aos obtidos usando argilas de baixa densidade com elevado isolamento térmico.

Apesar da evolução da ciência no que respeita à investigação de metodologias de valorização de resíduos removidos do leito e ciclone dos reatores de gasificação, verifica-se que este é ainda um tema pouco desenvolvido. Existem algumas publicações que versam sobre a valorização de resíduos de pirólise (Cordero *et al.*, 2013; Kiliç *et al.*, 2013; López *et al.*, 2013; Mahuya *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2013; Stals *et al.*, 2013; Bouchelta *et al.*, 2012; Fu *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2011; González *et al.*, 2009; Ruiz *et al.*, 2006; Ismadji *et al.*, 2005; Zabaniotou and Stavropoulos, 2003; Helleur *et al.*, 2001) e cinzas volantes de combustão (Balsamo *et al.*, 2013; Girón *et al.*, 2013; Daci *et al.*, 2011; Ahmaruzzaman, 2010; Medina *et al.*, 2010; Lin and Juang, 2009; Montagnaro and Santoro, 2009; Hsu *et al.*, 2008; Lu *et al.*, 2008; Mall *et al.*, 2006) como materiais adsorventes. Porém, no que respeita à valorização de resíduos de gasificação, os quais apresentam elevados teores de carbono, não existe ainda na literatura nenhum estudo que contemple a sua utilização como precursores de carvões ativados.

Escala industrial

Considerando as elevadas quantidades de resíduos sólidos produzidos nas centrais de IGCC referidas anteriormente (ver secção III.4.3), têm sido desenvolvidos alguns sistemas de gestão, que visam atribuir um valor acrescentado ao resíduo, alternativamente à sua deposição em aterro.

Neste sentido, na central de Puertollano (ELCOGAS), têm sido produzidos agregados de baixo peso (LWA do acrónimo inglês para *LightWeight Aggregate*) a partir dos resíduos de leito e de ciclone produzidos durante o processo. Considerando os resultados favoráveis de ensaios de lixiviação, onde se verificou não haver libertação de componentes tóxicos para a fase aquosa, o *Electric Power Research Institute* e o *Illinois Clean Coal Institute*, desenvolveram um projeto onde foi demonstrada a viabilidade técnica e económica da produção comercial de LWA a partir dos resíduos de leito e de agregados de peso ultra baixo utilizando os resíduos de ciclone (ULWA do acrónimo inglês para *Ultra-LightWeight Aggregates*). Os LWA produzidos

a partir dos resíduos de leito, provaram ser um excelente substituto dos LWA convencionais nas telhas e na produção de betão. Os ULWA por outro lado, provaram ser viáveis para substituir parcialmente a perlita expandida em aplicações agrícolas e hortícolas (Ilyushechkin *et al.*, 2012; Aineto *et al.*, 2005).

Na central de IGCC de Buggenum tem sido investigada a utilização dos resíduos de leito como matéria-prima para a produção de clínquer, tendo-se conseguido uma incorporação de 20 % de resíduo por tonelada de clínquer. Estes resultados satisfatórios permitiram que a indústria cimenteira localizada perto de Maastricht e Liege possa utilizar anualmente 150000-300000 toneladas de resíduo proveniente da central de Buggenum.

Na central de West Terre (Wabash River), os resíduos de leito e ciclone (considerados inertes de acordo com os testes de lixiviação americanos) são reaproveitados como material abrasivo e para incorporação em betão ou em asfaltos.

A central de Mulberry (Polk Power Station) reaproveita parte dos seus resíduos sólidos para incorporação em cimento. Os que não são enviados para a indústria cimenteira são depositados em aterro (Ilyushechkin *et al.*, 2012).

Apesar dos avanços na gestão de resíduos provenientes de sistemas de gasificação, muito há ainda por fazer. Considerando os elevados teores de carbono comumente detetados na composição dos resíduos (> 70%) uma possível via de valorização é a sua utilização para produção de carvões ativados. Este é assim o objetivo principal da presente tese, visando minimizar os impactos associados à elevada produção de resíduos por gasificação e contribuindo assim para o desenvolvimento económico e ambientalmente sustentável da tecnologia.

Capítulo IV

CARVÕES ATIVADOS

A utilização industrial de materiais carbonosos com diferentes estruturas, propriedades e formas em diversas aplicações, como adsorventes, catalisadores, suporte de catalisadores e equipamentos elétricos tem sido exaustivamente explorada. Neste contexto, os carvões ativados, têm adquirido uma importância de relevo relativamente aos restantes materiais carbonosos, nomeadamente em aplicações como a adsorção e a catálise.

Os carvões ativados são sólidos amorfos, compostos essencialmente por carbono que, devido às elevadas áreas superficiais internas e volume de poros, possuem propriedades de adsorção únicas (Suhas *et al.*, 2007; Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

Nas seguintes secções serão apresentados alguns aspetos históricos e estruturais deste material de propriedades únicas.

IV.1 Nota histórica

Diversos registos mostram que o uso dos carvões ativados remonta à ancestralidade, contudo, o seu uso, tal como hoje o conhecemos, é relativamente recente.

Os primeiros povos a fazer uso de carvão ativado, sob a forma de carbonizados de madeira (carvão vegetal), foram os Egípcios e os Sumérios por volta do ano 5730 a.C. Nessa época, o carvão vegetal era usado em diversas aplicações, das quais se destacam a redução de minérios na produção do bronze, combustível doméstico e aplicações medicinais. Os Hindus, por volta do ano 450 a.C., utilizavam filtros de areia e carvão vegetal para purificação de água e Hipócrates (460 – 370 a.C.) fez uso destes materiais para fins medicinais (Çeçen, 2011; Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

As grandes potencialidades do uso destes materiais em processos em fase líquida foram reconhecidas apenas no século XVIII, graças aos trabalhos desenvolvidos por Lowitz (1786) sobre a descoloração de soluções usando carvão ativado. Esta descoberta, foi bastante proveitosa para a indústria de açúcar que, naquela época, procurava um material capaz de remover a cor dos xaropes de açúcar. Neste contexto, os carbonizados de madeira começaram a ser utilizados em larga escala na refinação de açúcar em França no ano de 1805, e em toda a Europa em 1808. Apesar disso, a patente associada a este tipo de aplicação de carvões ativados foi conseguida apenas em 1812, em Inglaterra (Çeçen, 2011).

A produção de carvões ativados à escala industrial teve início apenas no século XX. A primeira unidade – *Chemische Werke* – foi construída em 1909 para produção de carvão ativado em pó, Eponit[®], fabricado a partir de madeira utilizando o processo de gasificação de von Ostrejko. Outros carvões ativados, conhecidos como Norit[®] e Purit[®], foram igualmente produzidos nesta unidade por ativação de turfa com vapor de água. A fábrica da Norit[®]

(Holanda) foi fundada em 1911 e tornou-se largamente conhecida na indústria do açúcar, dado o grande uso dos carvões ativados no processo de refinação (Çeçen, 2011).

A utilização de gases tóxicos durante a Primeira Guerra Mundial, conduziu à produção de carvão ativado granular, utilizado em máscaras para adsorção deste tipo de gases. A sua aplicabilidade foi alargada, para tratamento de água, recuperação de solventes e purificação de ar. Após a Primeira Guerra Mundial, a produção de carvões ativados sofreu um considerável desenvolvimento na Europa, utilizando como matérias-primas diversos tipos de biomassa como casca de coco e de amêndoa (Çeçen, 2011). Em simultâneo, a gama de aplicações destes materiais foi estendida a um muito maior número de processos, como se detalhará mais adiante.

IV.2 Estrutura

O comportamento dos carvões ativados, e outros materiais carbonosos, nos processos de adsorção é determinado pela sua estrutura física e química. A estrutura física engloba parâmetros como a área superficial, o volume de poros e a sua distribuição de tamanho, os quais determinam a capacidade de adsorção do carvão ativado. A estrutura química baseia-se maioritariamente na composição química da superfície exposta, onde a presença de heteroátomos, como o oxigénio e o hidrogénio, determinam a interação do carvão ativado com o ambiente circundante (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001). A descrição das principais características associadas a estes dois tipos de estrutura, e a forma como estas determinam o comportamento do carvão, serão descritas em seguida.

IV.2.1 Estrutura física

Do ponto de vista estrutural os carvões ativados são essencialmente constituídos por carbono que, devido à sua distribuição eletrónica ($1s^2$, $2s^2$, $2p^2$), apresenta possibilidades únicas para estabelecer ligações, tanto com outros elementos como com o próprio carbono. Dependendo do tipo de hibridação, a ligação com outros átomos de carbono pode conduzir a diversas formas alotrópicas, nomeadamente: (i) diamante (Figura IV. 1(a)), que se caracteriza por ser um sólido com densidade atómica, dureza, condutividade térmica e ponto de fusão muito elevados; (ii) grafite (Figura IV. 1 (b)), que apresenta uma condutividade térmica superior à do diamante e também uma boa condutividade elétrica e, (iii) fulereno (Figura IV. 1 (c)), estrutura de carbono tridimensional em que as ligações entre os átomos de carbono se organizam de modo a criar uma cavidade no seu interior de sessenta (C_{60}), ou mais átomos de carbono (Menéndez-Díaz e Martín-Gullon, 2006).

Os carvões ativados são considerados sólidos amorfos, cuja estrutura física se assemelha à da grafite onde, as diferentes camadas grafénicas ligadas por forças de van der Waals,

podem organizar-se de forma hexagonal (ABAB...) ou romboédrica (ABCABC...), distando entre si 0,335 nm (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001). As camadas grafénicas podem ainda estar perfeitamente orientadas em relação ao seu eixo perpendicular (grau cristalográfico mensurável), ou não apresentar qualquer tipo de ordem (grau cristalográfico não mensurável), podendo assim os carvões ativados ser classificados como grafitizados e não grafitizados, respetivamente (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

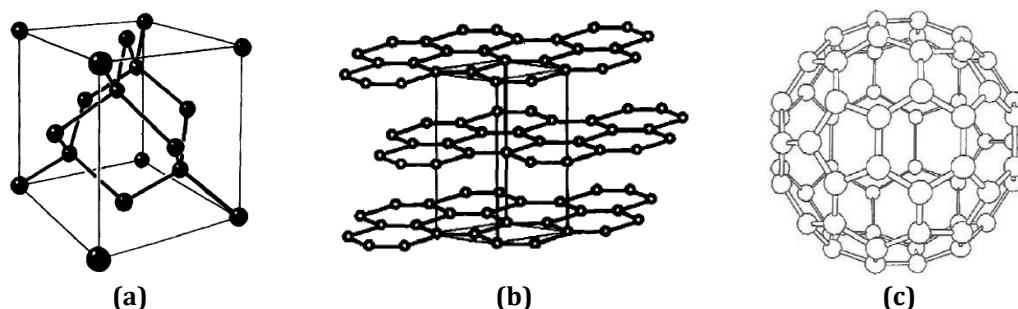


Figura IV. 1 Formas alotrópicas dos materiais de carbono (a) diamante; (b) grafite; (c) fulereno (C₆₀) (adaptado de Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

Deste modo, e de uma forma sucinta, a estrutura dos carvões ativados apresenta zonas microcristalinas, distribuídas de uma forma aleatória, o que conduz ao aparecimento de interstícios, ocupados por material carbonáceo desorganizado e matéria inorgânica (cinza) proveniente do material de partida (Figura IV. 2) (Menéndez-Días e Martín-Gullón, 2006; Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).



Figura IV. 2 Representação esquemática da microestrutura de um carvão ativado (adaptado de Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).

Durante o processo de ativação ocorre a remoção de átomos de carbono tanto das regiões microcristalinas como das zonas menos organizadas, levando ao aparecimento de canais que constituem a estrutura porosa dos carvões. Estes canais, designados de poros, apresentam dimensões variadas que, consoante os poros sejam em fenda ou cilíndricos correspondem, respetivamente, à distância entre as duas paredes opostas do poro (*i.e.* à largura), ou ao diâmetro (Menéndez-Días e Martín-Gullón, 2006; Dabrowski, 2001). No caso dos carvões ativados considera-se que os poros são em forma de fenda. De acordo com as indicações da

International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) os poros podem ser classificados, quanto à sua dimensão, em três grupos distintos (Figura IV. 3):

- i. **Microporos** – poros com dimensões inferiores a 2 nm;
- ii. **Mesoporos** – poros com dimensões situadas entre 2 nm e 50 nm;
- iii. **Macroporos** – poros com dimensões superiores a 50 nm.

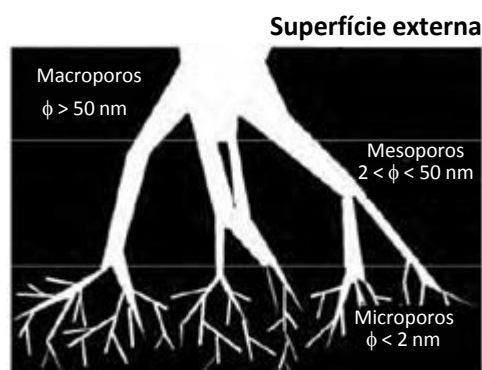


Figura IV. 3 Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão ativado (adaptado de Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

Os microporos, podem ainda ser divididos em supermicroporos (dimensões entre 0,7 e 2 nm) e ultramicroporos (dimensões inferiores a 0,7 nm) (Sing *et al.*, 1985). Os microporos constituem a fração principal da área interna dos carvões ativados, contribuindo fortemente para a capacidade de adsorção dos materiais. Em processos em fase gasosa, o seu preenchimento ocorre a pressões relativas baixas, como consequência da sobreposição dos potenciais das paredes opostas.

Os mesoporos, também designados de “poros de transição”, fazem a ligação e o transporte do adsorvato dos macroporos para os microporos. Neste tipo de porosidade o mecanismo de adsorção em fase gasosa é diferente do que se observa nos microporos, ocorrendo o fenómeno da condensação capilar.

Os macroporos são considerados poros de transporte, permitindo que o adsorvato atinja os poros de menores dimensões. Desta forma, apesar de apresentarem uma área superficial pequena, o seu contributo para a cinética do processo de adsorção, tanto em fase gasosa como líquida, é crucial.

Face aos exposto anteriormente, pode dizer-se que o processo de adsorção, tanto em fase gasosa como líquida, ocorre essencialmente nos microporos, sendo a presença de meso e macroporos muito importante, por permitirem o acesso do adsorvato aos microporos, localizados no interior da partícula de carvão. Assim, enquanto que em aplicações de adsorção de gases e vapores de diferentes dimensões é importante que o material seja essencialmente microporoso, para a adsorção de moléculas em solução é de um modo geral considerada

fundamental a porosidade mais larga. Cada aplicação requer, portanto, um material com uma distribuição de poros particular, sendo isto conseguido pelo controlo dos parâmetros de ativação e pela escolha adequada do precursor (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001). Diversos exemplos demonstram, no entanto, que carvões com características texturais semelhantes apresentam capacidades de adsorção diferentes para o mesmo adsorvato. A razão desta diferença de comportamento deve-se ao facto da existência de determinados grupos superficiais que, juntamente com as propriedades texturais, definem o processo de adsorção (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

IV.2.2 Estrutura química

O conhecimento da química de superfície dos materiais de carbono é de extrema importância, na medida em que as propriedades físico-químicas dos materiais, são fortemente influenciadas pela presença de espécies químicas na sua superfície, as quais condicionam o desempenho do carvão em diversas aplicações.

A formação dos grupos superficiais ocorre devido ao facto dos átomos de carbono insaturados, presentes na superfície do carvão, terem eletrões desemparelhados com capacidade de estabelecer ligações a heteroátomos, como o oxigénio e o azoto (Figura IV. 4) (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

Os grupos superficiais contendo oxigénio são dos mais importantes no que respeita à influência nas características do carvão. A sua formação pode ocorrer durante o processo de ativação, ou podem ser introduzidos por um tratamento de oxidação após a produção do carvão ativado – com gases como o ozono, óxido nitroso e dióxido de carbono ou soluções como o ácido nítrico e o peróxido de hidrogénio (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).

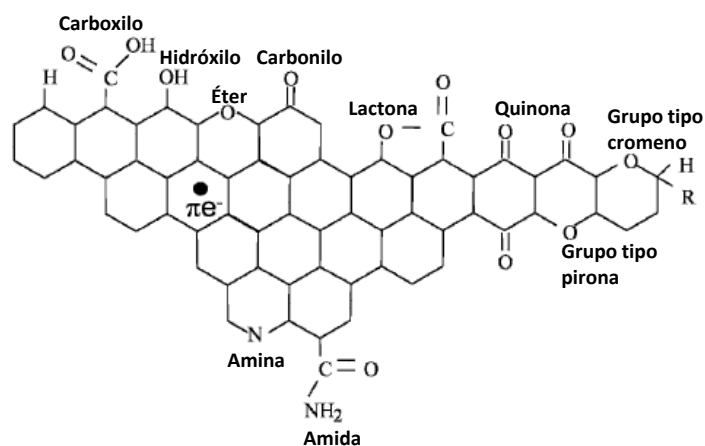


Figura IV. 4 Grupos funcionais típicos existentes na superfície dos carvões ativados (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

Apesar da elevada importância dos grupos superficiais contendo oxigénio, tratamentos com amónia, melamina ou ureia são também utilizados para introduzir grupos azotados, os quais conferem características especiais à superfície dos materiais.

Apesar de não contribuírem muito para a área superficial do carvão, a importância dos grupos superficiais reside no facto de pequenas variações conduzirem a importantes modificações da sua capacidade de adsorção e, portanto, determinarem a interação do carvão com diferentes adsorvatos. Neste contexto, devem ser considerados dois fatores muito importantes como a hidrofobicidade/hidrofilicidade e o carácter ácido-base dos carvões (Bandosz e Ania, 2006).

Os carvões apresentam, na sua generalidade, um carácter hidrofóbico. Contudo, a presença de grupos contendo oxigénio na superfície do carvão, aumenta a sua hidrofilicidade devido à formação de pontes de hidrogénio entre a água e o oxigénio da superfície do material. Este efeito é especialmente importante no caso em que os carvões são utilizados em catálise, sendo a afinidade do carvão para a água determinante para o grau de impregnação da sua superfície. Por outro lado, considerando os processos de adsorção em fase aquosa ou gasosa, o número e localização de grupos oxigenados na estrutura porosa dos carvões ativados determina a sua capacidade de adsorção. Através de modelação molecular, Müller e Gubbins (1998) demonstraram que as moléculas de água são adsorvidas nos grupos hidrofílicos polares de oxigénio (em particular grupos carboxílicos localizados na entrada dos poros), formando aglomerados tri-dimensionais que podem bloquear, na totalidade, a entrada do poro. Os autores afirmaram também que a adsorção de água é altamente promovida quando os aglomerados podem interligar-se, devido à proximidade de estruturas semelhantes o que pode resultar no bloqueamento dos poros, impedindo o acesso da molécula de adsorvato à estrutura porosa do material.

No que respeita ao carácter ácido-base dos carvões, sabe-se que por natureza são anfotéricos, *i.e.* na sua superfície coexistem grupos ácidos e básicos, sendo o pH das soluções aquosas que contêm carvões ativados um bom indicador da natureza dos grupos funcionais presentes na sua superfície. Em solução, os grupos com características tipo ácido de Brönsted (carboxilo e hidróxilo) doam os seus protões às moléculas de água tornando a superfície do carvão ativado negativa e o pH da solução inferior a 7. Por outro lado, grupos com características tipo base de Lewis (grupo tipo cromeno e pirona) aceitam protões da solução, tornando a superfície do carvão ativado positiva e o pH da solução superior a 7. Pode assim dizer-se que os diferentes grupos superficiais são responsáveis pela natureza anfotérica do carvão ativado, pela carga da superfície e pelo pH da solução aquosa (Bandosz e Ania, 2006).

Adicionalmente a todas as características químicas dos carvões ativados que contribuem para o seu desempenho em fase líquida ou gasosa, o seu conteúdo em matéria inorgânica

(cinzas) tem sido igualmente objeto de estudo (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001; Linares-Solano *et al.*, 2000; Salazar *et al.*, 2000; Rodríguez-Reinoso *et al.*, 1991; Wigmans, 1986). Segundo Linares-Solano *et al.*, (2000), a presença de cinzas poderá bloquear a porosidade do material e adsorver água (devido ao seu carácter hidrofílico), conduzindo a um decréscimo da capacidade de adsorção. Outros autores (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001), têm considerado que cinzas, ricas em ferro, cálcio e compostos alcalinos, poderão apresentar um efeito catalítico durante o processo de ativação física, acelerando a reação do carbono com o dióxido de carbono e o vapor de água. De acordo com Salazar *et al.*, (2000), a presença de cinzas nos materiais de partida permite obter carvões ativados com porosidade mais larga do que quando se procede a um tratamento ácido prévio do precursor para remover a matéria mineral.

IV.3 Preparação de carvões ativados

Os carvões ativados podem ser produzidos a partir de quase todos os materiais ricos em carbono, sendo os mais atrativos os de baixo custo, com um reduzido conteúdo em material inorgânico como por exemplo, resíduos de madeira, casca de nozes, caroços de frutos e carvão betuminoso. Na Tabela IV. 1 estão apresentadas as matérias-primas usualmente utilizadas na produção de carvões ativados a nível mundial.

Tabela IV. 1 Principais matérias-primas e respetivas quantidades utilizadas, mundialmente, na produção de carvões ativados (adaptado de Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).

Matéria-Prima	Madeira	Carvão	Lenhite	Casca de coco	Turfa	Outros
Quantidade (ton/ano)	130000	100000	50000	35000	35000	10000

A produção de carvões ativados pode ocorrer com base em diversos procedimentos, cujos passos principais se apresentam no esquema da Figura IV. 5.

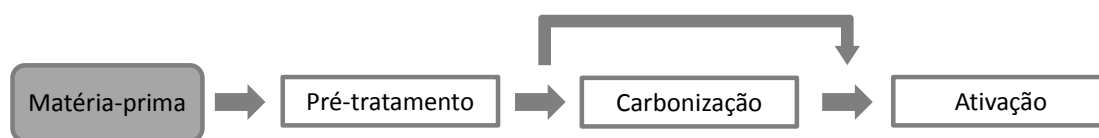


Figura IV. 5 Esquema genérico do processo de produção de carvões ativados.

Pré-tratamento

Antes do processo de ativação, a matéria-prima é muitas vezes sujeita a um pré-tratamento. Nos casos em que apresenta algumas impurezas, que poderão comprometer a qualidade do carvão ativado produzido, a amostra é purificada por lavagem com água ou peneiração. Após esta primeira triagem, e nos casos de se pretenderem carvões em pó ou

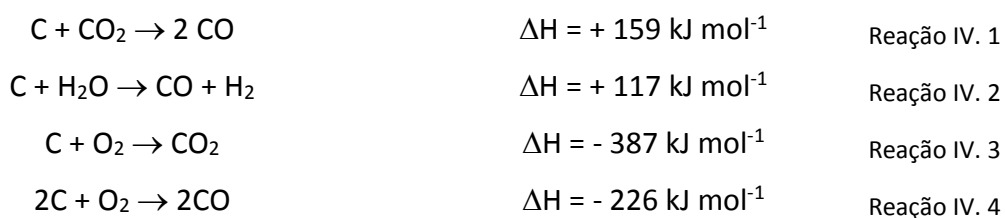
granulares, procede-se a uma trituração e peneiração para obter o tamanho de partículas adequado.

O conteúdo em matéria mineral pode igualmente ser reduzido antes do processo de ativação, por lavagem do material de partida com ácido, seguida de lavagem exaustiva com água. Esta lavagem ácida é tanto mais importante quanto maior for o conteúdo do precursor em cinzas, pois tal como referido anteriormente, as cinzas poderão influenciar o desempenho dos carvões ativados na adsorção de alguns poluentes.

Quando a matéria-prima é um coque, a amostra é tratada por pré-oxidação. Este tratamento consiste em expor a amostra, durante um longo período de tempo, ao ar a temperaturas moderadas (180-300 °C), o que irá permitir a sua estabilização por criação de ligações cruzadas na sua estrutura, prevenindo o aparecimento de uma fase fluida durante o seu aquecimento (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

Ativação

Os processos de preparação de carvões ativados podem ser resumidos em dois métodos: a ativação térmica (ou física) e a ativação química. A ativação térmica inclui o uso de gases a temperaturas elevadas (800 – 1000 °C) num processo com dois passos: (i) a carbonização sob atmosfera inerte (azoto), onde ocorre a desvolatilização do precursor e consequente enriquecimento da matriz em carbono, e (ii) a ativação sob fluxo de gases oxidantes (dióxido de carbono, vapor de água, ar, oxigénio). A ativação térmica pelo uso de dióxido de carbono ou vapor de água é um processo endotérmico (Reações IV.1 e IV.2) com velocidade fácil de controlar, ao contrário da ativação com oxigénio molecular que é um processo exotérmico (Reações IV.3 e IV.4) e de difícil controlo (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006; Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).



A ativação química é um processo que ocorre num único passo de carbonização e implica o tratamento do material de partida com um agente desidratante (ex.: H_3PO_4 ou K_2CO_3) a temperaturas usualmente compreendidas entre os 400 e os 800 °C, seguido de remoção do agente ativante em excesso, e dos seus produtos de degradação, por lavagem exaustiva com água (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

Estes dois métodos de ativação, embora distintos, podem ser utilizados sequencialmente, como demonstram alguns estudos onde, por exemplo, após uma primeira ativação química

materiais provenientes de cortiça foram ativados fisicamente com vapor de água (Mestre *et al.*, 2010, 2009, 2007), e materiais derivados de sabugo de milho foram ativados fisicamente com dióxido de carbono (Tsai *et al.*, 2001). Os resultados reportados pelos autores mostram que a utilização de ativação física com vapor de água associada à ativação química levou ao desenvolvimento mesoporosidade, e a ativação física com dióxido de carbono proporcionou o desenvolvimento de microporosidade.

Os carvões ativados produzidos no presente estudo foram preparados mediante ativação química. Por esta razão, apenas este tipo de ativação será descrito com um maior detalhe no ponto.

Ativação Química

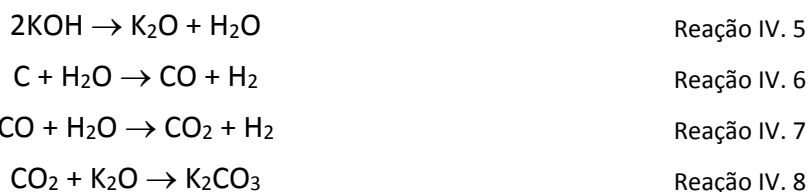
A ativação química define-se como um procedimento em que os carvões ativados são produzidos na presença de um agente desidratante, numa única etapa de tratamento térmico (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001; Ahmadpour e Do, 1996). Para tal, a amostra é impregnada com agentes químicos e submetida a uma temperatura compreendida usualmente entre 400 e 800 °C em atmosfera inerte (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001). A utilização de temperaturas inferiores às da ativação física juntamente com agentes químicos, permite não só a obtenção de carvões com um maior desenvolvimento da estrutura porosa, como também um maior rendimento de produção (Ahmadpour e Do, 1996). No final do processo de ativação o carvão é lavado exaustivamente com água e seco antes da sua aplicação final (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).

O contacto entre o agente ativante e a matéria-prima pode ocorrer por duas formas: impregnação em solução ou mistura física. O método de impregnação em solução é o mais comum, consistindo na mistura por agitação, a uma temperatura determinada, do precursor com diferentes volumes da solução de agente ativante de concentração conhecida. Após este processo a amostra impregnada é seca (normalmente por aquecimento até 110 °C) para em seguida se proceder à ativação. O método de mistura física consiste em misturar diretamente diferentes quantidades de agente ativante (sólido) com quantidades definidas de precursor. O processo é realizado à temperatura ambiente sem qualquer adição de água. O grau de impregnação da matéria-prima com o agente ativante (razão entre a massa de agente ativante e massa de precursor) é o parâmetro que mais influencia a distribuição de tamanho de poros e a área superficial do carvão ativado produzido. Quanto maior o grau de impregnação, mais larga será a distribuição de tamanho de poros do carvão (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001). Como referido anteriormente, e independentemente do método de impregnação utilizado, após a ativação química o carvão obtido deverá ser moído e lavado de modo a remover o excesso de agente ativante e os seus produtos de degradação. Após a lavagem, o carvão deve ser seco e armazenado.

Os agentes químicos ativantes mais utilizados são o ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH e, em menor, extensão o K_2CO_3 (Ioannidou e Zabaniotou, 2007; Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

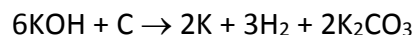
A ativação com ZnCl_2 e H_3PO_4 foi das primeiras tecnologias a ser considerada na produção de carvões ativados, existindo por isso na literatura um vasto número de estudos centrado na utilização destes dois agentes ativantes (Huang *et al.*, 2014; Mohammadi *et al.*, 2014; Hadoun *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013; Oishi *et al.*, 2012; Reddy *et al.*, 2012; Reffas *et al.*, 2010; Uçar *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2008; Budinova *et al.*, 2006; Guo e Rockstraw, 2006; Olivares-Marín, 2006; Yue *et al.*, 2002; Hsu e Teng, 2000; Khalili *et al.*, 2000; Teng *et al.*, 1998). O rendimento de ativação química com ZnCl_2 ou H_3PO_4 é muito elevado (até 40%), porém a eficiência de recuperação de ZnCl_2 e H_3PO_4 no fim do processo é muito pequena. A utilização destes compostos apresenta pois problemas de corrosão e poluição relacionados com a contaminação ambiental por resíduos de zinco e eutrofização por compostos de fósforo. Assim, os custos globais do processo de ativação utilizando estes reagentes têm-se tornado muito elevados, devido à necessidade de cumprir a regulamentação ambiental. No sentido de minorar os impactos ambientais, e os custos associados à produção de carvões ativados, tem-se considerado a utilização de outros agentes ativantes como o KOH ou o NaOH (Lozano-Castelló *et al.*, 2007).

A primeira empresa a comercializar carvões ativados produzidos usando hidróxidos alcalinos foi a *Anderson Development Company*, nos anos 80 (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). Desde então, a sua utilização tem sido muito explorada, permitindo a obtenção de materiais com elevadas áreas superficiais e desenvolvimento da microporosidade (Mestre *et al.*, 2014^a, 2012; Foo e Hameed, 2012^a; Król *et al.*, 2011; Tseng, 2007; Raymundo-Piñero *et al.*, 2005; Carvalho *et al.*, 2003; Lillo-Ródenas *et al.*, 2003). De acordo com a literatura, o mecanismo de ativação por KOH envolve diversas reações que ocorrem a temperaturas relativamente baixas ($\approx 400^\circ\text{C}$), levando à formação de H_2O , CO_2 , CO e H_2 (Wang e Kaskel, 2012; Lozano-Castelló *et al.*, 2007; Raymundo-Piñero *et al.*, 2005):



Alguns destes compostos são comumente utilizados como agentes de ativação, na ativação física e, portanto, o consumo da matriz carbonácea começa a temperaturas próximas de 400°C . Outro produto de reação da ativação com KOH é o K_2CO_3 , que se irá decompor a temperaturas compreendidas entre 700°C e 800°C , resultando na formação de K metálico que permanece intercalado na estrutura de matriz carbonácea (ver Reações IV.11 a IV.14 mais adiante). O processo de ativação propriamente dito, ocorre de acordo com a Reação IV. 9

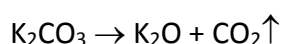
(Lozano-Castello *et al.*, 2007), onde o C da matriz carbonácea é oxidado e o agente ativante é reduzido (de K^+ a K metálico). A remoção do K metálico durante a etapa de lavagem desbloqueia a microporosidade do carvão ativado. Este processo de ativação permite a obtenção de carvões com elevada capacidade de adsorção, microporosidade extremamente estreita e sem mesoporos.



Reação IV. 9

A utilização de hidróxidos de metais alcalinos apresenta algumas desvantagens, nomeadamente relacionadas com problemas de corrosão. Neste sentido, recentemente o uso de carbonatos alcalinos (K_2CO_3 e Na_2CO_3) tem provado ser uma opção ambientalmente mais sustentável, na medida em que, à semelhança de todos os outros agentes ativantes, permite a produção de carvões ativados com elevadas áreas superficiais, associado a impactos ambientais reduzidos (Gurten *et al.*, 2012). De facto, as potencialidades do K_2CO_3 para produção de carvões ativados com um elevado desenvolvimento de porosidade têm sido demonstradas, nomeadamente no grupo de investigação em que o presente estudo foi desenvolvido, onde este agente ativante tem sido utilizado para produzir carvões a partir de hidrocarbonizados preparados a partir de sucrose (Mestre *et al.*, 2014^b) ou a partir de sisal (Mestre *et al.*, 2011), cortiça (Mestre *et al.*, 2012, 2010, 2009, 2007; Carvalho *et al.*, 2004), borras de café (Proença, 2011) ou caroços de pêssigo (Bexiga, 2008). Outros autores, têm utilizado K_2CO_3 como agente ativante para preparar carvões a partir de: resíduos de chá (Gurten *et al.*, 2012), ou de madeira (serradura) (Foo e Hameed, 2012^b), casca de laranja (Foo e Hameed, 2012^c), sementes de girassol (Foo e Hameed, 2011), caule de planta de algodão (Deng *et al.*, 2010), casca de palma (Adinata *et al.*, 2007), desperdícios de jornais (Okada *et al.*, 2003), casca de amêndoa, coco, pistachio e noz (Hayashi *et al.*, 2002^b) e resinas de fenol-formaldeído e ureia-formaldeído (Hayashi *et al.*, 2002^c).

De acordo com o mecanismo de ativação com K_2CO_3 , o aumento do volume microporoso está relacionado com a quantidade de CO_2 e CO libertados durante o tratamento térmico (Addoun *et al.*, 2002). Apesar do carbonato de potássio, estável a temperaturas muito elevadas, se decompõe com a libertação de CO_2 (Reação IV. 10) a temperaturas superiores a 900 °C, estudos de catálise de carvões ativados (Mims e Pabst, 1983) demonstraram que o carbonato reage com o carvão ou com o carbonizado a cerca de 700 °C libertando CO_2 e dando origem a complexos na superfície.

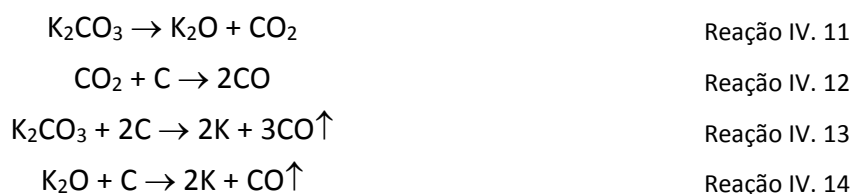


Reação IV. 10

O aumento da quantidade de CO_2 em relação ao que seria previsto, tendo em conta a quantidade de carbonato usado, é atribuído à formação de complexos de potássio, C-O- K^+ , muito reativos e que podem ser considerados como um tipo de espécies de K^+ com uma

elevada dispersão. Estes autores demonstram ainda que o processo de ativação é tanto mais eficaz quanto menor a estabilidade térmica do carbonato na presença de carvão.

Em atmosfera inerte, o carbonato de potássio e o óxido de potássio proveniente da decomposição do carbonato, são reduzidos pelo carbono a temperaturas compreendidas entre 700 °C e 800 °C, de acordo com as Reações IV.11 a IV.14. O carbono consumido nestes processos dá assim origem à porosidade do carvão (Addoun *et al.*, 2002; Mims e Pabst, 1983):



IV.4 Tipos de carvões ativados

Na secção anterior abordou-se a forma como diferentes precursores podem ser usados para produzir carvões ativados recorrendo a diversos agentes ativantes e como o tipo de porosidade desenvolvida depende do tipo de ativação aplicado.

Adicionalmente à escolha do precursor e do tipo de ativação utilizado, a produção do carvão ativado adequado a uma aplicação específica deve também considerar os fatores económicos do processo, nomeadamente, o custo da matéria-prima. (Menéndez-Días e Martín-Gullón, 2006).

Para além das propriedades texturais dos carvões, o tamanho de partícula é igualmente um fator muito importante a ter em consideração. De acordo com o tamanho de partícula, os carvões ativados podem ser classificados em duas classes: carvões ativados em pó (PAC, do acrónimo inglês para *Powdered Activated Carbon*) e carvões ativados granulares (GAC, do acrónimo inglês para *Granular Activated Carbon*). Para algumas aplicações a escolha deve ser feita entre PAC ou GAC, independentemente das propriedades texturais. Como exemplo, pode referir-se a limpeza de gases numa instalação de leito fixo, onde a escolha dos carvões ativados granulares é preferencial (Menéndez-Días e Martín-Gullón, 2006).

Os carvões ativados podem apresentar, para além de diferentes dimensões de partículas, diferentes formas como se exemplifica na Figura IV. 6 e cuja descrição mais detalhada se apresenta nos parágrafos seguintes.



Figura IV. 6 Diferentes tipos e formas de carvões ativados (adaptado de Menéndez-Díaz e Martín Gullón, 2006).

Os carvões ativados em pó, possuem um tamanho de partícula inferior a $100\ \mu\text{m}$, situando-se os valores mais comuns entre $15\text{-}25\ \mu\text{m}$, e correspondem a cerca de 50 % da produção total de carvão ativado (Bansal *et al.*, 1988). A aplicação destes carvões não está dependente de apresentarem elevada densidade, dureza e índice de abrasão. No que respeita à sua utilização em processos em fase líquida, os carvões ativados em pó são usados quando o soluto apresenta problemas de difusão dos poros de transporte para os locais de adsorção. Após o uso, os materiais são descartados, não sendo reutilizados. Desta forma, os custos associados ao processo de produção devem ser minimizados tendo-se, mais recentemente apostado na produção de carvões ativados granulares em detrimento dos carvões em pó (Menéndez-Días e Martín-Gullón, 2006).

Os carvões ativados granulares, possuem um tamanho de partícula superior a $100\ \mu\text{m}$ e, de acordo com alguns autores, inferior a 1 mm (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). Outros autores defendem que o seu tamanho de partícula pode atingir 5 mm (Menéndez-Días e Martín-Gullón, 2006). São geralmente usados em sistemas de leito fixo em processos contínuos, em aplicações tanto em fase líquida como gasosa. A vantagem da utilização de GAC em detrimento de PAC deve-se ao facto de permitir uma baixa perda de carga e de poder ser regenerado ou reativado permitindo a sua reutilização mais do que uma vez. Os carvões

ativados granulares devem possuir, para além de uma distribuição de tamanho de microporos apropriada, uma elevada densidade aparente, elevada dureza e baixo índice de abrasão. Este tipo de carvões pode ser dividido em dois grupos: partidos ou moldados. Os carvões ativados granulares partidos, apresentam partículas de forma irregular, resultantes do esmagamento de briquetes. Os carvões granulares moldados, são produzidos de modo a terem uma forma específica (como a de um cilindro), podendo ser obtidos tanto por peletização como por extrusão de carvão em pó e agentes ligantes.

Apesar dos carvões ativados serem considerados como um material adsorvente com propriedades bastante satisfatórias, as necessidades de novas aplicações devido ao avanço da tecnologia, conduz a uma grande procura de materiais cada vez mais sofisticados. Neste sentido têm sido desenvolvidas, por exemplo, fibras de carvão ativado e estruturas monolíticas de carvão (Menéndez-Días e Martín-Gullón, 2006).

As fibras de carvão ativado são materiais obtidos a partir de fibras carbonizadas tratadas termicamente numa atmosfera oxidante. A sua produção começou a ser desenvolvida em 1970, juntamente com o desenvolvimento das fábricas de carvões ativados (Menéndez-Días e Martín-Gullón, 2006). Como materiais de carbono apresentam todas as qualidades de carvões ativados. Além disso, devido à sua morfologia, apresentam algumas vantagens quando comparadas com os carvões ativados convencionais, nomeadamente: área superficial específica e capacidade de adsorção elevadas, distribuição de poros uniforme e centrada essencialmente na gama dos microporos, baixo peso e moldáveis (Alcañiz-Monge *et al.*, 1998; Peblees, 1995; Donnet *et al.*, 1998). A utilização das fibras de carvão pode ocorrer sob a forma de fibra, tal como são obtidas, ou sob a forma de telas ou filtros. Os carvões ativados em forma de tela apresentam um preço elevado, pelo que contribuem pouco para a venda de materiais de carbono. Contudo, estes materiais apresentam diversas vantagens, diretamente relacionadas com as suas características estruturais, nomeadamente, alta eficiência de contacto, perda de carga muito baixa, elevada velocidade de adsorção em ensaios dinâmicos e facilidade e flexibilidade de manuseamento (Radovic e Reinoso, 1997). Ao contrário de um carvão ativado granular, onde o adsorvato tem que se difundir através da rede de macro e mesoporos para conseguir alcançar os microporos (locais de adsorção), este tipo de materiais possui os microporos diretamente acessíveis a partir da área externa (Figura IV. 7) não havendo pois resistência à difusão do adsorvato.



Figura IV. 7 Esquema geral da localização da porosidade (a) num carvão ativado granular e (b) numa fibra de carvão (adaptado de Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

As estruturas monolíticas de carvão são consideradas a próxima geração para uso em processos ambientais. Os monolitos permitem ultrapassar muitas das limitações dos leitos convencionais de carvão granular, apresentando perdas de carga muito reduzidas, regenerabilidade aumentada e eliminação de poeiras e desgaste. Estes benefícios resultam numa redução significativa dos custos de investimento e consumo de energia, aliados a uma maior operacionalidade. Os monolitos são usados em aplicações de armazenamento e separação de gases, com vista a reduzir os espaços inter-partícula e otimizar a capacidade de adsorção do carvão ativado (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

As membranas de carvão são particularmente importantes em processos de separação molecular de gases, pois funcionam com base na diferença de tamanhos moleculares dos gases. A sua utilização permite separar N_2/O_2 do ar, H_2/C_xH_y , de misturas de hidrocarbonetos leves, ou CO_2/CH_4 do biogás (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). De entre as membranas existentes, podem distinguir-se dois tipos: as de peneiração molecular, destinadas, como o nome indica, à separação de gases em função das dimensões moleculares e, as de tipo adsorvente, que permitem a separação de gases em função das suas propriedades texturais e da química das superfícies.

Para além dos tipos de carvões ativados mencionados anteriormente e apresentados na Figura IV. 6, existem ainda duas outras classes, nomeadamente os carvões mesoporosos ordenados e os nanotubos de carvão.

Os carvões mesoporosos ordenados são carvões com porosidade controlada na gama dos mesoporos. A sua utilização tem despertado a atenção da comunidade científica devido ao seu potencial para serem usados como materiais avançados em sistemas de adsorção e separação, como suportes catalíticos em elétrodos de células combustíveis e como super-condensadores de dupla camada para armazenamento de energia (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). As técnicas de preparação destes materiais são distintas das utilizadas para obter carvões ativados convencionais, contudo apenas algumas técnicas existentes na literatura (Kyotani, 2000) permitem um controlo adequado e exato da mesoporosidade (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

Os nanotubos de carvão foram descobertos em 1991 por Iijima (1991) e são de dois tipos: nanotubos de carvão de parede simples e de parede múltipla. Devido ao espaço do núcleo interno na estrutura cilíndrica, estes materiais apresentam potencial para serem utilizados como adsorventes de moléculas de hidrogénio (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). Contudo, os cálculos de adsorção teóricos e os testes experimentais ainda não permitiram obter conclusões coerentes, não sendo claro se estes materiais podem ser realmente aplicados como adsorventes de hidrogénio (Darkrim *et al.*, 2002). Apesar disso, diversos estudos demonstraram que os nanotubos de carvão podem remover eficientemente dioxinas, na gama dos $\mu\text{g dm}^{-3}$, de correntes gasosas (Long e Yang, 2001).

A variedade de formas com que os carvões ativados podem ser preparados é uma das suas grandes vantagens relativamente a outros materiais, tais como a alumina ou a sílica, o que os torna únicos para utilização não só em catálise heterogénea, como catalisadores ou como suporte de catalisadores (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001), mas também, como demonstram as publicações do grupo de investigação onde este estudo foi desenvolvido, como adsorventes em fase líquida (Mestre *et al.*, 2014^a, 2012, 2011, 2010, 2009, 2007) ou gasosa (Mestre *et al.*, 2014^b; Carvalho *et al.*, 2004, 2006) para remoção de uma diversidade de poluentes.

IV.5 Regeneração

Os processos industriais de adsorção que utilizam carvões ativados operam, na sua maioria, em sistemas em coluna de leito estacionário. À medida que o processo de adsorção evolui, a capacidade de adsorção do carvão ativado vai também diminuindo, o que se deve ao preenchimento dos seus poros pelas moléculas de adsorvato. Quando a capacidade de adsorção se esgota, o nível de concentração do adsorvato à saída da coluna começa a aumentar, até igualar o seu conteúdo à entrada da coluna. Nesta fase, a utilização do carvão ativado torna-se insustentável devendo ser substituído. Aquando da substituição do carvão poderão ser consideradas duas opções: (i) deposição do carvão contaminado em aterro sanitário, ou (ii) a sua combustão. A substituição dos carvões ativados saturados por novos é sempre uma opção dispendiosa, devido aos elevados custos de produção, pelo que a regeneração do carvão deve ser uma metodologia a considerar (Foo e Hammed, 2012^d). A regeneração de carvão ativado em pó é, contudo, um processo difícil de conseguir, pois os processos comerciais existentes conduzem a elevadas perdas de material. A regeneração é assim uma metodologia, quase exclusivamente, aplicada a carvões ativados granulares, cujo custo de produção é mais elevado do que o dos carvões ativados em pó (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

Na literatura, existem diversos estudos que demonstram as potencialidades das várias técnicas de regeneração existentes, tais como: regeneração térmica, com vapor de água, por solventes, com fluido supercrítico, química ou biológica, assistida por microondas e eletroquímica (Cazetta *et al.*, 2013; Guo e Du, 2012; Foo e Hameed, 2012^d).

A regeneração térmica foi a tecnologia de regeneração considerada no presente estudo. Esta é uma técnica que consiste no aquecimento do carvão a temperaturas compreendidas entre 600 e os 1000 °C, usualmente num forno rotativo ou num reator de leito fluidizado, em atmosfera inerte ou contendo vapor de água (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006; Robers, 2005). No que respeita às limitações, a regeneração térmica apresenta elevados custos de energia e, como consequência do processo, o carvão ativado perde, de uma forma geral, alguma capacidade de adsorção e 5-15 % da sua massa inicial (Foo e Hammed, 2012^d). Apesar disso, na literatura são encontrados diversos estudos que reportam a sua utilização (Ledesma *et al.*, 2014; Shah *et al.*, 2014; Balsamo *et al.*, 2013; Cazetta *et al.*, 2013; Román *et al.*, 2013; Xin-hui *et al.*, 2013; Guo e Du, 2012) sendo de referir que a nível industrial é a única tecnologia utilizada para regenerar carvões ativados (Guo e Du, 2012).

As restantes tecnologias de regeneração apresentam ainda algumas limitações que necessitam de ser superadas, pelo que a sua implementação não se encontra no mesmo grau de desenvolvimento da regeneração térmica. A regeneração com vapor de água é uma variante da regeneração térmica, necessitando contudo de uma temperatura de operação inferior. A principal limitação do processo reside na necessidade da utilização de processos adicionais, como remoção de vapor ou destilação, aquando da regeneração de compostos solúveis em água, de modo a recuperar os compostos e a evitar a obtenção de um efluente contaminado (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). A regeneração por solventes é uma tecnologia dispendiosa, não só devido ao custo elevado dos solventes, como também à necessidade de uma etapa final de recuperação dos mesmos, normalmente por destilação ou precipitação (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). Na regeneração com fluidos sob condições supercríticas são vulgarmente usados o dióxido de carbono (temperatura e pressão críticas de, respetivamente, 31 °C e 73 bar) e a água (temperatura e pressão críticas de, respetivamente 374 °C e 220 bar). Esta tecnologia pode apresentar problemas de corrosão dos equipamentos, pelo que requer a utilização de instalações capazes de operar em condições extremas (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). A regeneração química é um processo que implica a reação do carvão ativado com um agente de regeneração. Um exemplo deste tipo de regeneração é o uso de ácidos a temperaturas elevadas para remoção de metais pesados de carvões saturados. O tratamento com agentes químicos apresenta como limitações poder afetar a estrutura do carvão, causando alterações na sua porosidade e ser um processo cuja eficiência depende da existência de uma etapa adicional para a recuperação do agente extractante (Foo e Hammed, 2012^d; Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). Deste

modo, a utilização desta tecnologia fica limitada a situações em que existe risco de ignição ou decomposição do adsorvato (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). O método de regeneração biológica utiliza micro-organismos aeróbios ou anaeróbios capazes de remover da superfície do carvão compostos biodegradáveis (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006). As principais limitações deste processo residem na necessidade de um controlo minucioso das condições de temperatura, pH e concentração da solução, de modo a manter a colónia de micro-organismos viva. Além disso, os tempos de reação desta tecnologia são geralmente muito longos (Foo e Hammed, 2012^d). A regeneração por microondas é uma tecnologia que se encontra ainda em fase de investigação e desenvolvimento, sendo promissora face aos processos convencionais devido, essencialmente, à redução de tempo de reação, ao controlo de temperatura preciso, à necessidade de áreas de operação pequenas, aos reduzidos consumos de energia, e à elevada capacidade de adsorção dos produtos regenerados, *ca.* de 75 % da capacidade de adsorção inicial (Foo e Hammed, 2012^d; Foo e Hameed, 2012^e; Foo e Hammed, 2012^f). Para finalizar, é ainda de salientar a regeneração eletroquímica, que permite a obtenção de 70 – 100 % do carvão ativado após a sua regeneração. Este método, permite a operação *in situ*, apresentando a vantagem de oxidar os compostos orgânicos no ânodo, permitindo assim a recuperação do carvão ativado regenerado. (Weng e Hsu, 2008).

IV.6 Aplicações

Como referido no início deste capítulo, a utilização dos carvões ativados remonta ao ano de 5730 a.C. onde o carvão vegetal era usado na redução de minérios durante a produção do bronze, como combustível doméstico e em aplicações medicinais. À medida que o conhecimento das propriedades destes materiais foi sendo aprofundado, o leque das suas aplicações foi substancialmente alargado.

Apesar da primeira aplicação industrial dos carvões ativados ter sido na refinação do açúcar (no início do século XIX), foi durante a Primeira Guerra Mundial que se acentuou o seu desenvolvimento, pelo uso em máscaras de gás utilizadas para proteção dos soldados contra o cloro, o fosgénio e o gás mostarda. Desde então, novos materiais têm sido desenvolvidos estando, atualmente, a sua utilização intrínseca no quotidiano da sociedade.

Os setores onde se verifica uma maior aplicação de carvões ativados são, por ordem decrescente: tratamento de águas, indústria petroquímica, farmacêutica e alimentar, purificação de ar e de gases e recuperação de solventes. As crescentes exigências ambientais, associadas, não só mas também, à industrialização dos países, têm conduzido a um grande desenvolvimento destas aplicações, em especial nos casos de tratamento de águas e gases. Tal traduziu-se num crescimento muito acentuado do consumo de carvões ativados (Przepiórski, 2006).

As elevadas áreas superficiais e capacidades de adsorção são características que permitem que os carvões ativados sejam aplicados com sucesso tanto em processos em fase líquida como em fase gasosa, como se exemplifica na Tabela IV. 2.

Tabela IV. 2 Aplicações industriais dos carvões ativados (Przepiórski, 2006).

Campo de Aplicação	Aplicações mais comuns
<i>Adsorção em fase líquida</i>	
Tratamento de água potável	Remoção de compostos orgânicos dissolvidos, chumbo, cloro, cor, controlo do sabor e odor
Indústria alimentar	Descolorização de açúcares líquidos (glucose, maltose)
Refrigerantes e cervejas	Remoção de cloro e contaminantes orgânicos dissolvidos de águas potáveis, após desinfecção com cloro
Indústria farmacêutica	Purificação e separação de antibióticos, vitaminas, hormonas, etc.
Semi-condutores	Produção de água com pureza ultra-pura
Petroquímica	Remoção de óleo e contaminações com hidrocarbonetos de condensadores de vapor reciclados para águas de alimentação de caldeiras
Águas subterrâneas	Redução de halogenetos orgânicos totais adsorvíveis em reservas industriais de águas subterrâneas contaminadas
Águas residuais industriais	Tratamento de efluentes para atender às legislações ambientais
Piscinas	Remoção de ozono residual e controlo dos níveis de cloroamina
<i>Adsorção em fase gasosa</i>	
Recuperação de solventes	Controlo das emissões de vapor e recolha de solventes orgânicos
Dióxido de carbono	Purificação do dióxido de carbono dos processos de fermentação
Respiradores industriais	Adsorção de vapores orgânicos e de gases inorgânicos
Eliminação de desperdícios	Remoção de metais pesados e dioxinas dos gases de combustão formados durante a incineração de desperdícios variados
Cigarros	Remoção de algumas substâncias perigosas (nicotina e alcatrão)
Ar condicionado	Remoção de contaminantes de ar sujeito a aquecimento, ventilação, e ar condicionado em aeroportos, escritórios e hospitais
Semi-condutores	Produção de ar com pureza ultra-alta
Remoção de gases tóxicos	Purificação de gases industriais
Desodorizantes frigoríficos	Remoção de odores dos alimentos

O tratamento de águas industriais é um dos principais setores de aplicação dos carvões ativados granulares e em pó. Estes adsorventes são assim usados em diversas indústrias: química e farmacêutica, petroquímica, têxtil, metalomecânica e de fabrico de pasta de papel. O tratamento de águas industriais envolve o tratamento de compostos muito variados, incluindo desde compostos orgânicos biodegradáveis a substâncias químicas que podem ser tóxicas para os micro-organismos do tratamento biológico convencional (ex. pesticidas, compostos farmacêuticos e produtos de cuidado pessoal), metais, entre outros. A variedade de poluentes existentes em águas industriais, leva a que a sua remoção nas estações de tratamento de águas residuais (ETARs), seja um processo complexo, ilustrado de forma esquemática na Figura IV. 8, e onde os carvões granulares e em pó são utilizados como um tratamento terciário.

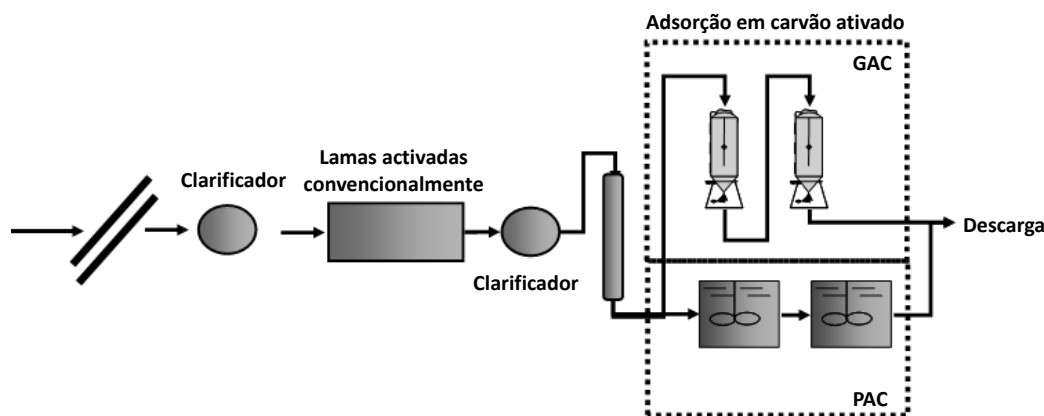


Figura IV. 8 Aplicações características do uso de carvões ativados (PAC e GAC) em estações de tratamento de águas potáveis (adaptado de Karanfil, 2006).

Sempre que a composição e concentração dos contaminantes da água apresentam variações consideráveis é recomendado o uso do carvão em pó. Nos casos em que a contaminação da água é mais ou menos constante é favorecido o uso de carvões granulares em colunas de adsorção colocadas, de uma forma geral, depois da filtração e antes da oxidação/desinfecção. Este tipo de utilização dos carvões granulares funciona durante longos períodos de tempo (meses) o que poderá conduzir ao desenvolvimento de alguma atividade biológica no interior do carvão. Este inconveniente poderá ser ultrapassado pela modificação das condições de operação, para que as bactérias formadas eliminem também a matéria orgânica natural por oxidação, formando dióxido de carbono, ou a decomponham em compostos de menor peso molecular (Graham, 1999).

Para além das aplicações como adsorventes, os carvões ativados podem igualmente ser usados como catalisadores, ou como suporte de catalisadores, num vasto número de reações (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001). Nos últimos anos tem-se verificado ainda o desenvolvimento de uma nova aplicação para estes materiais no campo do armazenamento de energia. Neste contexto o setor eletrónico tem apostado em super-condensadores de nova geração que são baseados em carvões ativados como material de elétrodo (Frackowiak e Béguin, 2001).

As crescentes preocupações com a qualidade da água irão, provavelmente, manter a um nível elevado a procura de carvão ativado por parte das ETARs sendo mesmo, em alguns países, obrigatório o tratamento de águas residuais com carvões ativados. Além disso, a necessidade de tratamentos adicionais aumentará a procura de carvões ativados para reciclagem de água, especialmente nos municípios e nas fábricas. A indústria farmacêutica constitui igualmente um mercado emergente, devido à necessidade de obtenção de medicamentos com um grau de pureza cada vez mais elevado. Associado a todas estas aplicações em fase líquida, prevê-se também um aumento da procura de carvões ativados para separações em fase gasosa (Przepiórski, 2006). Deste modo, espera-se que o consumo

mundial de carvões ativados continue a aumentar, estando previsto que atinga 2,3 milhões de toneladas até 2017, prevendo-se um crescimento mais acentuado nos Estados Unidos e nos países asiáticos (Global Industry Analysts, 2014).

IV.7 Consumo e custos de produção

Como referido na secção anterior, o consumo de carvão ativado nas suas diferentes aplicações é mais significativo nas regiões mais desenvolvidas, *i.e.* Estados Unidos., Europa e Japão. Nestas regiões, o preço de mercado varia ligeiramente, pois é função do consumo, qualidade do carvão ativado e custos de produção. A excessiva oferta de carvão ativado registada no início dos anos 80 nos Estados Unidos, conduziu a um decréscimo do seu preço, o qual voltou a aumentar, no início dos anos 90 devido ao aumento da procura (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

De acordo com Marsh e Rodríguez-Reinoso, (2006), a capacidade de produção anual de carvões ativados em 2006 era de 400000 ton. Segundo a previsão de Girods *et al.* (2009) a capacidade de produção deveria aumentar cerca de 5,2 % por ano, atingindo 1,2 milhões de toneladas em 2012. De facto, na Europa, Japão e Estados Unidos, verificou-se um crescimento de 1-5 % por ano, tendo atingido valores mais elevados no caso de países emergentes. O mercado de carvões ativados tem sofrido um rápido crescimento desde 2012, prevendo-se que até 2016 o consumo duplique, prevendo-se que a capacidade de produção esteja adequada ao consumo, apenas em 2017. De facto prevê-se um crescimento de 10,3 % por ano até 2016, o que irá corresponder a um 1,9 milhões de toneladas de carvão ativado (Freedonia, 2014). Este crescimento irá, contudo, ter alguns efeitos negativos na medida em que a limitada disponibilidade das matérias-primas irá pôr em risco o elevado potencial de produção de carvões (Global Information, 2014).

De acordo com Girods *et al.* (2009) o custo de produção médio dos carvões ativados é de cerca de 2,0 €/kg. No entanto, existem carvões cujo preço ronda os 1,1 – 1,3 €/kg, e outros que atingem os 16 €/kg (Vanreppelen *et al.*, 2011). Duas das principais empresas que dominam o mercado de produção de carvões ativados são a Calgon Carbon & Chemviron, que possui uma capacidade de produção superior a 75000 ton/ano, e a Cabot Norit cuja capacidade de produção é cerca de 60000 ton/ano (PR Newswire, 2014).

Em 2012, as aplicações em fase líquida dominavam o mercado dos carvões ativados, correspondendo a cerca de 80% do total das suas aplicações. Os restantes 20 % estão ligados às aplicações de fase gasosa, cujo desenvolvimento se prevê que cresça até 2017.

O crescimento acentuado do mercado de carvões ativados deve-se essencialmente a políticas de controlo de emissões, em centrais de produção de energia, localizadas fundamentalmente nos Estados Unidos e na China. Prevê-se ainda que o consumo na Índia

supere o que se verifica na Alemanha, tornando-se este país no quarto mercado mais importante para o consumo de carvão ativado (Freedonia, 2014).

Nos Estados Unidos, a implementação de regulamentações ambientais por parte da EPA (do acrónimo inglês para *Environmental Protection Agency*), nomeadamente no que respeita aos teores de mercúrio e componentes tóxicos presentes no ar (MATS, do inglês *Mercury and Air Toxics Standards*), tem conduzido a uma elevada procura de carvões ativados. Por esta razão prevê-se que o seu consumo cresça cerca de 11,2 % por ano e que, em 2017 o mercado atinja cerca de 1,8 mil milhões de dólares (Global Information, 2014).

Na China a evolução do mercado, tal como referido anteriormente, será igualmente muito acentuada, refletindo-se num crescimento de 754000 ton e de 448000 ton relativo a, respetivamente, produção e consumo dos carvões ativados (Global Information, 2014).

Capítulo V

CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DE CARVÕES
ATIVADOS

A complexidade de um carvão ativado, no que respeita ao seu tamanho e forma das suas partículas e variabilidade de porosidade, torna a sua caracterização completa algo difícil de conseguir. A vasta gama de aplicação destes materiais exige, no entanto, conhecimento detalhado da estrutura porosa e dos fatores que controlam a extensão da adsorção, bem como a energia do processo.

Em termos experimentais, a caracterização da estrutura de um carvão ativado é conseguida através de diversas técnicas como: porosimetria de mercúrio, adsorção de gases e calorimetria de imersão. A apresentação e discussão de técnicas de caracterização de sólidos porosos pode ser encontrada na vasta literatura existente (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006; Choma e Jaroniec, 2006; Rodríguez-Reinoso *et al.*, 2002; Unger *et al.*, 2000; Rouquerol *et al.*, 1999; McEnaney *et al.*, 1997; Rouquerol *et al.*, 1994; Rodríguez-Reinoso *et al.*, 1991; Unger *et al.*, 1988; Gregg e Sing 1982; Greg *et al.*, 1979). A adsorção de gases foi a técnica utilizada no presente estudo. A aplicação desta técnica implica a obtenção da isotérmica experimental, cuja análise permite obter os parâmetros texturais do material. Neste contexto, no presente capítulo serão apresentados os princípios básicos da teoria de adsorção bem como os métodos de análise de resultados que foram usados neste trabalho. Serão igualmente apresentadas algumas técnicas que permitem caracterizar a química superficial dos carvões ativados, na medida em que as propriedades físico-químicas, bem como o desempenho destes materiais em determinadas aplicações, são condicionados pela presença de heteroátomos na sua superfície.

V.1 Adsorção de gases e vapores

Os processos de adsorção são parte integrante de inúmeros sistemas físicos, químicos e biológicos que ocorrem na fronteira entre duas fases, de um modo essencialmente espontâneo. Como tal, a temperatura constante, a variação da energia livre (ΔG) é negativa. Por outro lado, uma vez que ao fenómeno de adsorção está associada uma ordenação das moléculas na superfície do sólido, a variação da entropia (ΔS) é igualmente negativa e, portanto, a temperatura constante a variação da energia livre é traduzida pela equação Equação V. 1 :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação V. 1}$$

A Equação V. 1 demonstra que a variação de entalpia (ΔH) deverá ser também negativa, podendo concluir-se que de acordo com a termodinâmica o processo de adsorção é exotérmico e, portanto, desfavorecido pela temperatura (Rouquerol *et al.*, 1999).

Dependendo do tipo de fases em contacto, podem considerar-se diferentes sistemas de adsorção, nomeadamente líquido-gás, líquido-líquido, sólido-líquido ou sólido-gás. À escala

industrial, os sistemas de adsorção mais comuns são os de interface sólido-gás e sólido-líquido. O fluido no estado adsorvido é denominado de adsorvato e, antes de se encontrar adsorvido é designado de adsortivo ou adsorvível. O sólido no qual ocorre a adsorção é designado de adsorvente.

Considerando um sistema gás-sólido, o fenómeno de adsorção corresponde ao enriquecimento da camada de interface em um ou mais componentes. Consoante o tipo de interação que se estabelece entre a superfície e as moléculas de adsorvato o fenómeno pode classificar-se como adsorção física ou química, estando as características gerais dos dois processos enumeradas na Tabela V. 1.

Tabela V. 1 Diferenças entre o processo de adsorção física e o de adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
- Inespecífica (todos os gases se adsorvem em todos os sólidos).	- Específica (só acontece quando há afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, e em locais específicos).
- O equilíbrio termodinâmico é atingido rapidamente, uma vez que a energia de ativação é dispensável para a ocorrência do processo; no entanto, pode ser retardado por problemas difusionais.	- Processo normalmente lento, pois precisa de energia de ativação.
- As moléculas adsorvidas mantêm a sua identidade após a desadsorção.	- Se uma molécula for adsorvida quimicamente, e sujeita a uma reação ou dissociação, perde a sua identidade original.
- Apesar de ser sempre um processo exotérmico, a energia envolvida é da mesma ordem de grandeza da energia de condensação do adsorvível. No entanto esta energia poderá ser mais elevada se a adsorção ocorrer ao nível de poros muito estreitos.	- O processo está associado a uma energia da mesma ordem de grandeza que uma reação química
- Processo em multicamada.	- Está limitada a uma monocamada

A adsorção de gases e vapores é a técnica mais vulgarmente utilizada para avaliar a micro e mesoporosidade de sólidos pela análise das isotérmicas. Neste sentido, a isotérmica de adsorção ($n^{\text{ads}} = f(p/p^0)_T$) corresponde à representação da variação da extensão da adsorção (n^{ads} em mmol g⁻¹) em função da pressão relativa (p/p^0) do adsortivo, a temperatura constante, sendo p^0 a pressão de saturação do adsortivo (Rouquerol *et al.*, 1999). A isotérmica de adsorção é então a primeira fonte de informação sobre o processo de adsorção, podendo os diversos métodos existentes para a sua obtenção dividir-se essencialmente em dois grupos (Sing *et al.*, 1985):

- Método volumétrico** – baseia-se na medição da quantidade de gás removido da fase gasosa;
- Método gravimétrico** – envolve a medição da quantidade de gás adsorvida pelo sólido.

A primeira classificação das isotérmicas de adsorção foi proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (classificação BDDT), que consideraram a existência de cinco tipos de

isotérmicas (tipos I a V na Figura V. 1) (Brunauer *et al.*, 1940). Mais recentemente foi proposto um sexto tipo, sendo esta a classificação atualmente aceita pela IUPAC (Figura V. 1) (Sing *et al.*, 1985).

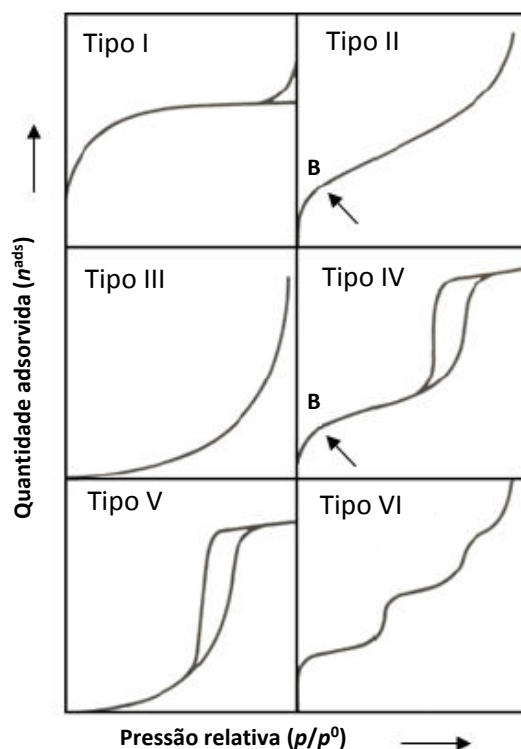


Figura V. 1 Classificação da IUPAC para as isotérmicas de adsorção de gases (adaptado de Sing *et al.*, 1985).

A isotérmica do *Tipo I*, ou isotérmica de Langmuir, é característica da adsorção química, ou da adsorção física em sólidos exclusivamente microporosos, como é o caso dos carvões ativados. Apenas nestes dois casos está impedida a adsorção em multicamada, praticamente desde o início, o que justifica o patamar que se estende até à pressão de saturação. Este tipo de isotérmica é côncavo em relação ao eixo das abcissas e o declive da parte inicial da isotérmica ($p/p^0 < 0,05$), é indicativo das dimensões da microporosidade. Com efeito, quanto mais retangular for a curva, mais estreitos são os microporos. O valor limite da quantidade adsorvida depende essencialmente do volume dos microporos acessíveis, correspondendo ao preenchimento completo desse volume.

A isotérmica do *Tipo II* é característica da adsorção física que ocorre em sólidos não porosos. Esta isotérmica apresenta uma inflexão na região $p/p^0 > 0,1$ e, a pressões relativas elevadas, usualmente $p/p^0 > 0,9$, onde a extensão da adsorção aumenta muito rapidamente. Este tipo de isotérmica traduz um mecanismo de adsorção em multicamada, sem restrições. O ponto B, assinalado no início da região quase linear, é normalmente considerado indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada (Gregg e Sing, 1982).

A isotérmica *Tipo III* é quase desde o início convexa em relação ao eixo das abcissas, o que indica uma adsorção menos energética do que a que ocorre na isotérmica do *Tipo II*. Corresponde a um mecanismo de adsorção em que as interações gás-sólido são muito fracas, aumentando uma vez adsorvidas as primeiras moléculas – adsorção cooperativa: quanto maior for o número de moléculas adsorvidas, maior é a probabilidade de uma molécula se adsorver. Na prática, significa que as interações entre as moléculas de adsorvato são mais fortes do que as interações superfície-adsorvato. Este tipo de isotérmica não exibe um ponto B, porque a adsorção de moléculas em camadas superiores tem início antes da primeira camada estar completamente preenchida.

A isotérmica do *Tipo IV* tem uma parte inicial semelhante à curva do *Tipo II* e um patamar de adsorção a pressões relativas elevadas. Estas isotérmicas podem apresentar um ciclo de histerese quando o mecanismo de preenchimento dos mesoporos por condensação capilar, difere do mecanismo de desadsorção nos mesmos. No caso dos carvões ativados é comum as isotérmicas não apresentarem um patamar na região de elevadas pressões relativas (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).

A isotérmica *Tipo V* é obtida em certos materiais micro e mesoporosos, em que o mecanismo de adsorção se caracteriza por uma fraca interação gás-sólido, como no caso da isotérmica do *Tipo II*. Estas isotérmicas são pouco comuns e de difícil interpretação devido à baixa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

Finalmente, a isotérmica do *Tipo VI*, pouco vulgar, corresponde a um mecanismo de adsorção de multicamada, em escada. Observa-se em sólidos não porosos, com superfícies muito uniformes. Cada uma das camadas é adsorvida numa gama de pressões específica e cada patamar corresponde ao preenchimento de uma camada, até um total de duas ou três camadas. Trata-se de um processo de adsorção cooperativa, em que cada camada contribui positivamente para a formação da seguinte através de interações laterais das próprias moléculas. Este tipo de isotérmicas traduz um caso muito particular da adsorção física em superfícies muito homogêneas, como por exemplo em carvão grafitizado (Rouquerol *et al.*, 1999).

No caso particular dos carvões ativados, as isotérmicas de adsorção podem apresentar as configurações representadas na Figura V. 2.

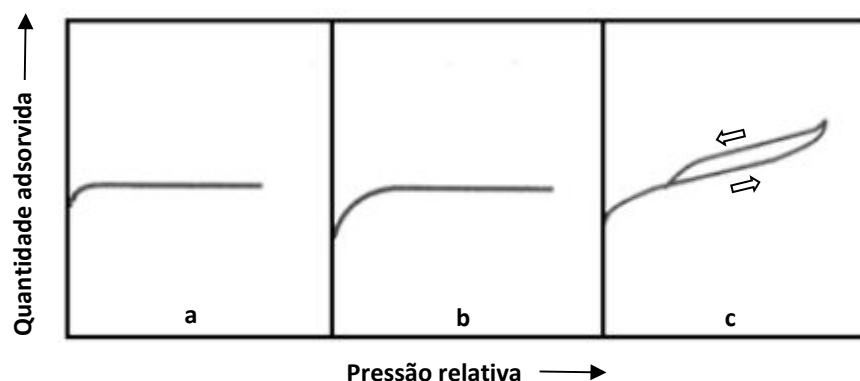


Figura V. 2 Tipos de isotérmicas características de carvões ativados (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).

A isotérmica do *Tipo a* é típica de um carvão que possui uma distribuição estreita de tamanho de microporos. A configuração de curva indica que o preenchimento dos poros se encontra completo a pressões relativas muito baixas, dado que a quantidade adsorvida não aumenta a pressões relativas mais altas, resultando num patamar muito bem definido, paralelo ao eixo das pressões relativas.

As isotérmicas do *Tipo b* correspondem a carvões com uma distribuição de microporos mais ampla, como indica a forma mais arredondada da curvatura na zona inicial da isotérmica. O patamar atingido a pressões relativas ligeiramente mais elevadas, indica uma estrutura mesoporosa ausente ou com muito pouca expressão.

A isotérmica do *Tipo c* é característica de carvões que possuem uma distribuição larga de tamanho de microporos, associada à presença de mesoporosidade, traduzida pelo desvio à linearidade verificado a pressões relativas mais elevadas (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).

No caso de materiais mesoporosos, por vezes as isotérmicas apresentam um ciclo de histerese, tal como verificado no caso das isotérmicas do *Tipo IV* e *Tipo c*. Este fenómeno tem sido objeto de estudo de diversos autores (Rouquerol *et al.*, 1999; Ravikovitch *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 1993; Gregg e Sing, 1982) sendo normalmente atribuído a efeitos termodinâmicos ou de rede porosa ou, ainda, combinação dos dois. Os efeitos termodinâmicos estão relacionados com a metaestabilidade das regiões de adsorção e desadsorção da isotérmica experimental, nomeadamente com fenómenos de condensação capilar ou evaporação nos mesoporos que, não ocorrem à mesma pressão relativa. Adicionalmente, o fenómeno de histerese pode também ser causado por efeitos de conexão entre os poros, que desempenham um papel muito importante durante o processo de desadsorção. Isto é, se os poros mais largos tiverem acesso ao exterior apenas através dos poros mais estreitos, não poderão ficar libertos de adsorvato a pressões relativas correspondendo às da sua evaporação capilar, uma vez que os últimos ainda se encontram preenchidos. Desta forma, os poros mais largos só poderão ser

esvaziados à pressão relativa correspondente à dos poros mais estreitos (Choma e Jaroniec, 2006).

De acordo com as recomendações da IUPAC, os ciclos de histerese podem ser classificados em quatro tipos, representados na Figura V. 3 (Sing *et al.*, 1985).

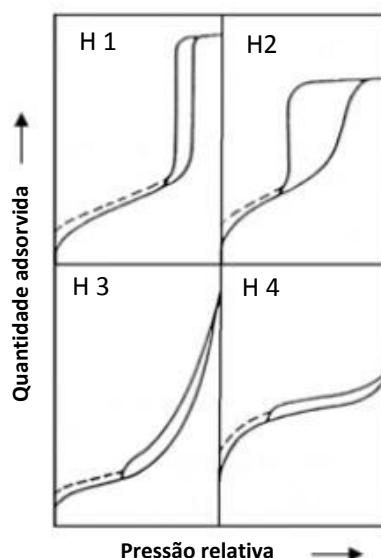


Figura V. 3 Classificação da IUPAC para os diferentes tipos de ciclos de histerese (Sing *et al.*, 1985).

O ciclo do Tipo H1 tem ramos paralelos e praticamente verticais, e é característico de materiais com poros de geometria cilíndrica com aberturas muito semelhantes. O aparecimento de um ciclo de histerese do Tipo H1 indica pois uniformidade de tamanho de poros bem como a sua fácil conexão (Choma e Jaroniec, 2006).

O ciclo de histerese do Tipo H2 apresenta uma forma triangular e um ramo de desadsorção em patamar. Este tipo de histerese é observado para muitos óxidos inorgânicos porosos sendo, de uma forma simplificada, atribuído a efeitos de conectividade entre poros (Liu *et al.*, 1993), que resulta muitas vezes da presença de poros com aberturas estreitas (poros em forma de garrafa ou tinteiro).

Os ciclos de histerese do Tipo H3 são característicos de materiais com isotérmicas que não apresentam patamar a pressões relativas próximas da pressão de saturação. Este tipo de histerese foi relatado para materiais compostos por agregados de partículas em forma de placa que dão origem a poros em forma de fenda.

Finalmente, os ciclos de histerese do Tipo H4 apresentam ramos paralelos e praticamente horizontais, estando a sua ocorrência associada à adsorção-desadsorção em poros estreitos em forma de fenda (Choma e Jaroniec, 2006). Este é o tipo de histerese frequentemente observado no caso dos carvões ativados.

Para além da análise da forma das isotérmicas, a sua interpretação deve ser igualmente feita de modo quantitativo para que se possam fazer comparações entre os materiais. O conhecimento da textura dos carvões permite conhecer a área superficial específica, o volume dos vários tipos de porosidade presente, bem como a distribuição de tamanho de poros. Esta análise quantitativa foi essencial ao longo deste trabalho, para que se pudessem, não só comparar as propriedades texturais dos vários carvões preparados, como também interpretar o seu desempenho como adsorventes de poluentes em fase aquosa. Neste contexto, em seguida serão descritos os métodos usualmente usados para a análise das isotérmicas de adsorção.

V.1.1 Método de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

A primeira etapa na caracterização das propriedades de adsorção de carvões ativados consiste, usualmente, na determinação da sua área superficial específica e volume poroso. O modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938), proposto em 1938, tem sido até à atualidade o mais utilizado na análise de isotérmicas de adsorção, nomeadamente na estimativa da área superficial específica, designada por A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

Este modelo foi desenvolvido para a adsorção em multicamada em sólidos não porosos, baseando-se no fenómeno de adsorção física e, portanto, considerando as forças de atração de van der Waals. Os pressupostos do modelo são: (i) a existência de uma superfície energeticamente uniforme, em que todos os centros ativos pois são equivalentes e (ii) os calores de adsorção em todas as camadas, acima da primeira, são iguais entre si e coincidentes com o calor de condensação.

A aplicação do modelo a isotérmicas de sólidos porosos, principalmente sólidos microporosos, deve ser encarada com reservas, uma vez que o potencial de adsorção criado no interior dos microporos é bastante superior ao que se observaria se a mesma superfície fosse completamente plana, levando por isso a um aumento considerável das quantidades adsorvidas (Gregg e Sing, 1982). Por esta razão, no caso de sólidos microporosos é aconselhada a utilização da designação de “área específica aparente”, aos valores determinados pela aplicação deste modelo, pois estes valores podem não representar a área superficial dos sólidos, mas sim a área equivalente de uma superfície não porosa nas condições definidas pelo modelo BET (Sing *et al.*, 1985; Rouquerol *et al.*, 1994). Deve também ser referida a importância do gás ou vapor utilizado na adsorção, essencialmente quando se tratam de materiais microporosos, pois a existência de poros de dimensões menores que as do adsorvato pode impedir o acesso a toda a superfície do sólido, ou levar a diferentes empacotamentos na porosidade. Deste modo, as medidas realizadas com o mesmo material, mas usando moléculas diferentes, poderão não ser comparáveis.

Apesar das limitações apresentadas, este modelo é, sem dúvida, o mais utilizado na caracterização de sólidos porosos, não só devido à facilidade matemática da equação de trabalho, mas também por servir de base para a comparação entre diferentes materiais porosos. O gás utilizado é, normalmente, o azoto à sua temperatura normal de ebulição (-196 °C), devido à facilidade da sua obtenção com elevado grau de pureza e pelo facto de ser experimentalmente fácil de atingir e manter a temperatura pretendida, recorrendo a um banho criogénico de azoto líquido. Adicionalmente, a pequena dimensão da molécula de azoto e a sua inércia química, contribuem para a preferência da sua utilização. A aplicação da equação BET à análise de isotérmicas de adsorção de azoto foi recentemente revista por Sing (Sing, 2001).

Existem diversas formas de apresentar a equação do modelo BET, sendo no entanto mais aplicada segundo a sua forma linearizada:

$$\frac{p/p^0}{n^{ads}(1-(p/p^0))} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{n_m C_{BET}} (p/p^0) \quad \text{onde} \quad C_{BET} = e^{\frac{E_1-E_L}{RT}} \quad \text{Equação V. 2}$$

onde p e p^0 correspondem, respetivamente, à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação à temperatura a que o ensaio é realizado, -196 °C; n^{ads} representa a quantidade adsorvida à pressão p ; n_m é a quantidade adsorvida na monocamada e C_{BET} a constante BET (onde E_1-E_L é a energia de adsorção molar líquida; R é a constante dos gases reais e T é a temperatura) (Rouquerol *et al.*, 1999). A aplicação desta equação aos dados experimentais, representados na forma $(p/p^0)[n^{ads}(1-p/p^0)]$ versus p/p^0 , permite a determinação do número de moles adsorvidos na monocamada (n_m) através do declive (m) e da ordenada na origem (b) da reta ajustada numa zona restrita de pressões relativas, pela aplicação da seguinte equação:

$$n_m = \frac{1}{m + b} \quad \text{Equação V. 3}$$

No caso de materiais não porosos a linearidade do gráfico $(p/p^0)[n^{ads}(1-p/p^0)]$ versus p/p^0 é verificada valores de p/p^0 compreendidos entre 0,05 e 0,31. Contudo, no caso de materiais porosos a gama de p/p^0 é mais restrita. No presente estudo a gama de pressões relativas considerada para determinar o valor de n_m restringiu-se a $0,05 < p/p^0 < 0,15$ (Gregg e Sing, 1982).

A área que uma monocamada ocupa na superfície de um sólido pode relacionar-se com a quantidade adsorvida na monocamada n_m por:

$$A_{BET} = N \times n_m \times a_m(N_2) \quad \text{Equação V. 4}$$

onde N é a constante de Avogadro; n_m a quantidade adsorvida na monocamada e $a_m(N_2)$ a área média ocupada por molécula de adsorvato na monocamada (para o azoto

$a_m=16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) (Gregg e Sing, 1982). Quando o valor de n_m , utilizado na equação anterior, for obtido pela aplicação da equação BET (Equação V. 2) aos dados experimentais, o valor da área superficial obtido é designado por área superficial aparente determinada pelo método BET ou, simplesmente, área BET (A_{BET}).

V.1.2 Modelo de Dubinin-Radushkevich

Embora a aplicação do modelo de Dubinin-Radushkevich não tenha sido utilizada na interpretação dos resultados experimentais obtidos na presente tese, a sua utilização para avaliar o volume de microporos é muito comum. Deste modo na presente secção será efetuada uma breve descrição das premissas assumidas por este modelo, da forma como deve ser aplicado aos resultados experimentais e das conclusões que permite tirar.

Os princípios que estão na base do modelo de Dubinin-Radushkevich são os da teoria de potencial de Polanyi. De acordo com esta teoria, o fenómeno de adsorção nos microporos corresponde ao preenchimento do volume poroso, e não à formação de camadas. Deste modo, devido à proximidade das paredes dos microporos, as moléculas adsorvidas irão sofrer influência de dois campos de potencial, referentes a cada uma das paredes.

A equação associada ao modelo de Dubinin-Radushkevich (equação DR) foi proposta em 1947 e ocupa, indiscutivelmente, uma posição central na teoria de adsorção física de gases e vapores em sólidos porosos (TVFM, do inglês *Theory of Volume Filling of Micropores*) (Choma e Jaroniec, 2006). Normalmente a equação DR é utilizada na sua forma linearizada:

$$\log w^{\text{ads}} = \log w_0 - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2(p/p^0) \quad \text{onde} \quad B = 5,403 (R/E_0)^2 \quad \text{Equação V. 5}$$

onde w^{ads} é o volume ocupado pela fase adsorvida; w_0 é o volume microporoso (também designado de V_{DR}); B é uma constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente; E_0 é a energia característica; T a temperatura a que o processo de adsorção ocorre, β corresponde a uma constante designada por coeficiente de afinidade e, por fim, p e p^0 têm o significado já descrito anteriormente. O coeficiente de afinidade (β) de cada adsorvato é definido recorrendo a um vapor padrão, o benzeno, para o qual se considera que $\beta=1$. No caso do azoto e do dióxido de carbono β assume o valor de, respetivamente, 0,33 e 0,35 (Gregg e Sing, 1982). Considerando a Equação V. 5, uma representação gráfica de $\log w^{\text{ads}}$ versus $\log^2(p/p^0)$ será uma linha reta, cuja interseção com o eixo das coordenadas será $\log w_0$. Do declive da reta é possível deduzir E_0 , parâmetro que está relacionado com a largura média dos poros, L_0 , através de equações empíricas. Um exemplo deste tipo de equações é a relação proposta por Dubinin e Stoeckli (1980):

$$L_0 = \frac{13,028 - 1,53 \times 10^{-5} E_0^{3,5}}{E_0} \quad \text{Equação V. 6}$$

A linearidade da representação gráfica da equação DR é verificada apenas para valores baixos de pressões relativas, desviando-se da linearidade no caso de sólidos não exclusivamente microporosos, desvios estes que se acentuam com o aumento progressivo dos valores de pressão relativas. Em diversos casos, o desvio positivo ascendente está relacionado com a perda de retangularidade na isotérmica de adsorção, devido a uma maior contribuição dos microporos mais largos, cujo preenchimento ocorre por mecanismo cooperativo. A existência de dois tipos de microporos no sólido, com diferentes dimensões tem vindo a ser apontada como justificação para o desvio à linearidade (Pires, 2001), o qual ocorre igualmente devido à presença de mesoporos (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001).

Quando, para um dado carvão, se compara o volume microporoso obtido pela aplicação da equação DR à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C, com os obtidos pela aplicação da mesma equação à isotérmica de adsorção de CO₂ a 0 °C, podem observar-se três tipos de resultados (Rodríguez-Reinoso, 1986):

- i. $V_{DR(N_2)} < V_{DR(CO_2)}$ – Esta situação ocorre quando a microporosidade é muito estreita, e pode ser atribuído à dificuldade de se atingir o equilíbrio na adsorção de moléculas de azoto à baixa temperatura a que o processo decorre;
- ii. $V_{DR(N_2)} \approx V_{DR(CO_2)}$ – Este caso é observado em carvões com ativações intermédias. Os gráficos DR destes sólidos são praticamente lineares ao longo de uma vasta gama de pressões relativas. Apesar disso, pode ocorrer um certo desvio positivo para o azoto a elevadas pressões relativas. As curvas características dos dois adsorvatos (*log w versus A²*) podem ser ajustadas pela mesma reta. Os carvões que apresentam este comportamento têm microporosidades relativamente estreitas, mas suficientemente largas para que não ocorram limitações difusionais para o N₂ a -196 °C;
- iii. $V_{DR(N_2)} > V_{DR(CO_2)}$ – Este tipo de resultados é observado em carvões com elevados graus de ativação. Quando não é possível obter resultados para a adsorção de N₂ a -196 °C a baixas pressões relativas ($p/p^0=0,01$), a extrapolação da curva característica para o N₂ a -196 °C e para o CO₂ a 0 °C não é coincidente. Assim, a gama de pressões relativas usada para a aplicação da equação DR não é a mesma e, conseqüentemente, o volume microporoso obtido com o azoto é superior ao obtido com o dióxido de carbono. Estes carvões têm uma microporosidade muito larga e a adsorção de azoto a -196 °C ocorre em microporos de maiores dimensões do que os microporos onde ocorre a adsorção de CO₂ a 0 °C, devido ao facto de se usarem diferentes gamas de pressões relativas.

A incerteza resultante do limite na aplicação da equação DR aos dados de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ em carvões com uma distribuição mais larga de tamanho de poros, resultante da heterogeneidade do sistema poroso e, conseqüentemente, pelo adsorvato e pela gama de pressões usada, sugere o uso de outras abordagens complementares para a análise das isotérmicas de adsorção, nomeadamente o método α_s .

V.1.3 Método alfa (α_s) e método t

O método α_s , proposto por Sing (1970) é, tal como o método t , proposto por Lippens e de Boer (1965), um método empírico de comparação de isotérmicas que permite determinar o volume microporoso. Em ambos os casos, as isotérmicas obtidas com base nos resultados experimentais são comparadas com as isotérmicas traçadas para a adsorção do mesmo adsorvato em materiais de referência não porosos (isotérmicas padrão) (Rouquerol *et al.*, 1999; Gregg e Sing, 1982).

Pela aplicação do método α_s os resultados experimentais são confrontados com a curva de referência na forma α_s versus p/p^0 , sendo α_s definido por:

$$\alpha_s = n^{ads}/n_{0,4} \quad \text{Equação V. 7}$$

onde n^{ads} e $n_{0,4}$ designam as quantidades adsorvidas a, respetivamente, uma dada pressão relativa (p/p^0) e a $p/p^0 = 0,4$. A escolha de $p/p^0 = 0,4$ é muito conveniente dado que os processos de formação de monocamada e de preenchimento de microporos ocorrem a $p/p^0 < 0,4$. Além disso, num grande número de casos, a isotérmica é razoavelmente horizontal numa gama de pressões relativas próximas deste valor. A aplicação do método α_s considera que a adsorção nos microporos está completa antes de prosseguir para a restante superfície porosa. Como tal, dependendo da estrutura porosa do carvão, existe com frequência uma larga gama de pressões relativas onde a adsorção ocorre em quantidades consideráveis, quer nos microporos quer nos mesoporos. Tal como acontece quando se recorre a outros métodos de análise de isotérmicas, a aplicação do método α_s e, conseqüente análise de resultados devem ser realizadas com cuidado (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

Na aplicação do método t , a isotérmica de referência é expressa na forma t versus p/p^0 , sendo t a espessura estatística do filme adsorvido, dada por:

$$t = (n^{ads}/n_m)\sigma_t \quad \text{Equação V. 8}$$

onde n^{ads} é a quantidade adsorvida a um dado valor de p/p^0 , n_m é a capacidade da monocamada e σ_t a espessura média de uma única camada molecular. Uma vez que t deriva

de n^{ads}/n_m , este método apresenta a limitação de depender da determinação da capacidade da monocamada do material de referência (Rouquerol *et al.*, 1999; Gregg e Sing, 1982).

Em relação ao método t , o método α_s apresenta algumas vantagens, nomeadamente o facto da sua aplicabilidade não se restringir apenas à utilização de N_2 como adsorvato e a possibilidade de poderem ser usados diferentes sólidos, como materiais de referência para a construção da curva α_s . Se a amostra em estudo diferir da amostra de referência apenas na área superficial, e não na porosidade, então a curva α_s será uma reta que passa pela origem. Se a amostra de teste apresentar macro, meso ou microporosidade observar-se-ão desvios em relação à linearidade (Gregg e Sing, 1982), como é representado esquematicamente na Figura V. 4.

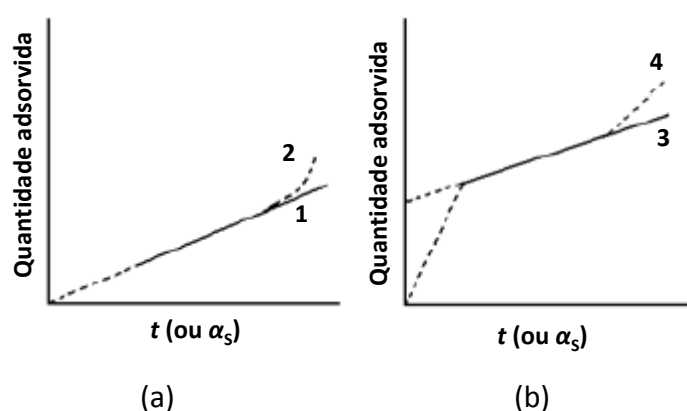


Figura V. 4 Representações esquemáticas das curvas t ou α_s para diferentes tipos de adsorventes (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

Carvões cuja microporosidade é estreita (baixo grau de ativação), apresentam volumes microporosos obtidos pela aplicação do método α_s concordantes com os deduzidos pelo gráfico DR. Quando a distribuição de tamanho de poros é mais larga, a aplicação da equação DR estima valores para o volume microporoso mais baixos do que os obtidos através do método α_s . Tal, pode dever-se ao facto de, nos gráficos DR, a gama de pressões relativas aplicadas ser muito inferior. A semelhança entre os dois valores de volume microporoso será maior se nos gráficos DR for usada para extrapolação a região de pressões relativas mais elevadas. Assim, pela aplicação do método α_s a carvões muito ativados, obtêm-se valores “por excesso”. Neste contexto e, considerando resultados de adsorção de hidrocarbonetos nos mesmos carvões, conclui-se que para as isotérmicas de adsorção de azoto, as curvas α_s avaliam o volume microporoso total dos carvões ativados, isto é, tanto o volume dos microporos mais estreitos (ultramicroporos) como dos mais largos (supermicroporos).

As representações esquemáticas das curvas α_s para sólidos não-porosos, microporos e mesoporosos (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006) estão apresentadas na Figura V. 4. A reta 1 e a curva 2 da Figura V. 4 (a) correspondem a sólidos, respetivamente, não porosos e mesoporosos, correspondendo o desvio positivo apresentado pela curva 2 a efeitos de

condensação capilar nos mesoporos. Esta representação é linear desde a origem, traduzindo a presença de um sólido com características texturais idênticas às do sólido de referência, isto é, sem porosidade, onde a adsorção se processa inicialmente em mono e depois em multicamada. A reta 3 e a curva 4 representadas na Figura V. 4 (b) são características de, respetivamente, um sólido microporoso e um material que apresenta micro e mesoporosidade. Os desvios negativos para baixos valores de α_s , indicam que o adsorvente apresenta microporos que são preenchidos com adsorvato a pressões muito reduzidas. Na Figura V. 4 (a), o declive da reta que passa pela origem fornece uma medida da área superficial do sólido. Por outro lado, na Figura V. 4 (b), o declive da parte linear é proporcional ao valor da área externa do adsorvente. Ainda na Figura V. 4 (b), a extrapolação da parte linear até ao eixo das ordenadas, permite obter a quantidade de adsorvato retida nos microporos. Esta quantidade convertida em volume líquido, através da densidade do adsorvato no estado líquido, é uma estimativa do volume microporoso.

Os carvões ativados apresentam, frequentemente, representações gráficas do método α_s com duas secções lineares, tal como representado nas curvas hipotéticas da Figura V. 5. Considerando que não há complicações associadas com estruturas químicas superficiais distintas, a diferença entre as formas apresentadas pelas curvas α_s , pode ser atribuída aos efeitos de preenchimento primário e secundário dos microporos. A primeira secção ocorre normalmente a $\alpha_s < 1$ ($p/p^0 < 0,4$) e corresponde à adsorção em microporos mais largos, logo que os mais estreitos estejam preenchidos, a pressões relativas mais baixas. O declive desta secção reta facilita a obtenção da área superficial deste tipo de porosidade e, a interceção facilita a obtenção do volume dos microporos mais estreitos. A forma (a) da Figura V. 5 é devida à distorção da isotérmica na região da monocamada, que está associada com as interações reforçadas adsorvente-adsorvato nos poros de dimensões moleculares (preenchimento primário dos microporos). A secção (b) da Figura V. 5, que pode ser extrapolada até à origem, é evidentemente devida a uma gama de adsorção em monocamada falseada nas paredes dos microporos mais largos (Rouquerol *et al.*, 1999). A segunda zona linear, a valores de α_s mais elevados ($1 < \alpha_s < 2$), corresponde à adsorção em multicamada na área externa; o declive desta secção dá a área superficial externa e da sua interceção obtém-se o volume microporoso total. Esta análise permite uma estimativa semi-quantitativa da distribuição de tamanho dos microporos, se se considerar que: (i) os poros são rígidos e não sofrem qualquer distorção durante as medições de adsorção física e (ii) os ultra e supermicroporos apresentam as dimensões já referidas anteriormente.

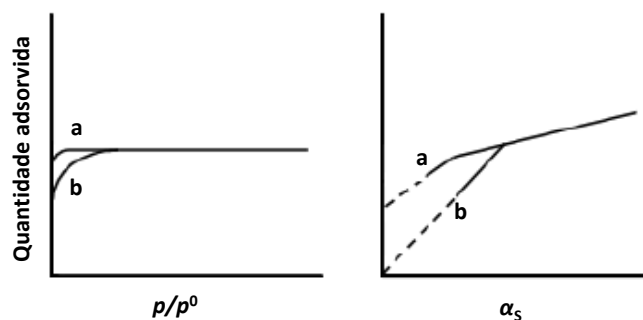


Figura V. 5 Curvas α_s hipotéticas para adsorventes microporosos (direita) e correspondentes isotérmicas de adsorção (esquerda) (adaptado de Rouquerol *et al.*, 1999).

Para concluir, pode dizer-se que o uso complementar das isotérmicas de adsorção de N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) e CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$) é importante para a caracterização dos carvões ativados e do processo de ativação, na medida em que: (i) resolve os problemas dos efeitos de difusão associados à adsorção de azoto; (ii) permite uma caracterização do volume dos microporos estreitos e largos; (iii) caracteriza a mesoporosidade e (iv) fornece informação sobre a energia das superfícies que adsorvem a baixas pressões relativas ou concentrações (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

V.2 Caracterização química e estrutural

Como referido no início do presente capítulo, a caracterização completa de um carvão ativado envolve a caracterização da sua estrutura porosa e química. Esta última é essencial, na medida em que as propriedades físico-químicas destes sólidos são fortemente influenciadas pela presença de heteroátomos que podem promover a alteração das propriedades adsorventes dos materiais, influenciando assim as suas propriedades eletroquímicas, catalíticas, ácido-base, redox, hidrofílicas/hidrofóbicas, entre outras. A extensão da adsorção e a energia a si associada, são influenciadas quer pela estrutura porosa quer pela natureza química dos carvões ativados.

A caracterização da superfície dos carvões pode ser efetuada através de inúmeras técnicas fornecendo, algumas delas, informação sobre a composição e concentração dos grupos superficiais, como a espectroscopia de infravermelho, titulações de Boehm e técnicas potenciométricas e de análise térmica (Bandosz e Ania, 2006). A forma mais adequada de se obter uma caracterização mais completa da superfície do carvão é recorrer a técnicas complementares e combinar a análise dos resultados. Por exemplo, as titulações de Boehm e potenciométricas fornecem informações qualitativas e quantitativas da superfície do carvão, enquanto que a desadsorção a temperatura programada (TPD do inglês *Temperature Programmed Desorption*) deteta mais grupos oxigenados que a titulação de Boehm, embora com menor informação quantitativa. A espectroscopia de fotoelétrão raios-X (XPS, do inglês X-

ray Photoelectron Spectroscopy) e a espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa (DRIFT do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy*), por seu lado, fornecem informação qualitativa sobre a superfície do carvão (Bandosz e Ania, 2006).

De seguida, será apresentada uma breve descrição dos métodos de caracterização química que foram utilizados no presente trabalho, nomeadamente, a análise elementar e determinação do conteúdo em cinzas e do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC} , PZC do inglês *Point of Zero Charge*).

V.2.1 Análise elementar e conteúdo e cinzas

O componente maioritário dos carvões ativados é, como referido anteriormente, o carbono. Contudo, estes materiais apresentam também heteroátomos ligados quimicamente à sua estrutura carbonácea. A percentagem de heteroátomos é bastante reduzida quando comparada com a percentagem de carbono, mas estes átomos e, em particular o oxigénio, podem ter um papel determinante nas características químicas dos carvões e, conseqüentemente, no seu comportamento como adsorventes. A quantidade de heteroátomos presente num carvão pode resultar da matéria-prima ou pode ser adicionada durante a ativação ou num pós-tratamento.

Para além da matéria inorgânica que é quantificada pela determinação do conteúdo em cinzas, podem igualmente quantificar-se os restantes heteroátomos, nomeadamente o oxigénio, o hidrogénio, o azoto e o enxofre, assim como o carbono (componente maioritário), através da análise elementar. Esta análise permite obter uma primeira informação quanto aos grupos funcionais que poderão estar presentes na amostra.

A determinação do conteúdo em carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, envolve a combustão completa das amostras a temperaturas elevadas ($\approx 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nestas condições, o carbono é convertido em dióxido de carbono, o hidrogénio é transformado em vapor de água, o enxofre em óxido de enxofre e os óxidos de azoto são reduzidos a N_2 por limalhas de cobre (Bandosz e Ania, 2006).

As técnicas de deteção variam de acordo com o aparelho comercial utilizado incluindo, a reação com diferentes compostos (como por exemplo, exsiccantes para remoção de água, quimiluminescência, coulometria ou sensores químicos de base eletroquímica). Estes equipamentos têm elevada precisão e exatidão, sendo os erros absolutos da ordem dos 0,3% e, variando os limites de deteção entre 0,01 e 0,1 % (Bandosz e Ania, 2006).

Após a combustão completa de um material carbonáceo, os elementos que restam constituem as suas cinzas. A quantidade e composição das cinzas (matéria inorgânica) varia com o precursor utilizado. Os carvões ativados podem conter até cerca de 20 % (m/m) de

cinzas. Nos casos em que são produzidos a partir de materiais lignocelulósicos, os principais componentes das cinzas são os óxidos de silício, magnésio, cálcio, ferro, alumínio e sódio (Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001). Estes compostos podem desempenhar um papel muito importante no processo de adsorção, na medida em que podem modificar a interação entre a superfície do carvão e a molécula a ser adsorvida, bloquear a porosidade do carvão e adsorver água devido ao seu carácter hidrofílico, ou ainda atuar como catalisadores durante a ativação física.

V.2.2 pH no ponto de carga zero (pH_{PZC})

A química superficial de um carvão ativado é dominada pelo seu carácter anfotérico, que consiste na capacidade que a superfície do carvão tem para apresentar grupos funcionais tanto de carácter ácido, como de carácter básico. A química superficial de um carvão ativado depende essencialmente do seu conteúdo em heteroátomos e, principalmente, do teor em complexos superficiais de oxigénio. A presença destes grupos irá determinar a carga da superfície, a sua hidrofobicidade e a densidade eletrónica das camadas grafénicas. Deste modo, quando um carvão é imerso numa solução aquosa, desenvolve uma carga superficial que resulta da dissociação dos grupos superficiais ou da adsorção de iões da solução, como esquematizado na Figura V. 6. Esta carga superficial depende do pH da solução e dos grupos superficiais do carvão (ver Figura IV. 4). Deste modo, uma carga negativa resulta da dissociação dos grupos oxigenados de carácter ácido, tais como os grupos carboxílicos e fenólicos, os quais são considerados do tipo ácido de Brønsted. A origem da carga superficial positiva é mais incerta pois, em carvões sem grupos funcionais de azoto, pode ser devida aos grupos oxigenados de carácter básico, como grupos do tipo pirona ou cromeno ou, ainda, devido à existência de regiões ricas em eletrões entre as camadas grafénicas que atuam como centros básicos de Lewis, aceitando protões da solução aquosa (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

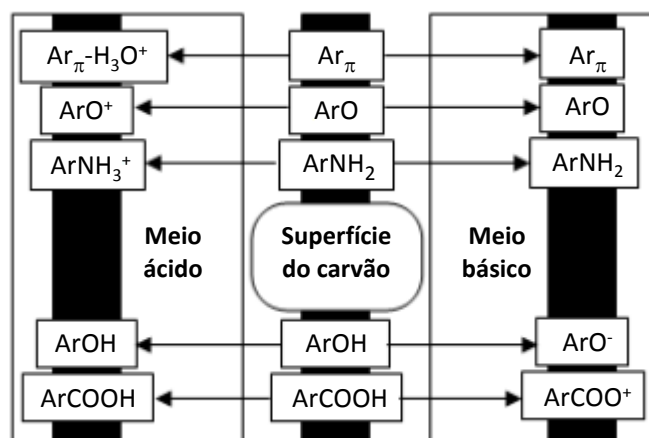


Figura V. 6 Representação macroscópica do comportamento anfotérico da química superficial de um carvão ativado (adaptado de Moreno-Castilla, 2004; Radovic *et al.*, 2000).

A carga superficial pode ser determinada por métodos eletrocinéticos ou por titulação mássica que, no caso dos carvões ativados são considerados métodos complementares, especialmente se se tratarem de carvões ativados granulares (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). O primeiro, determina fundamentalmente a carga de superfície mais externa das partículas e o segundo determina a carga superficial total. O pH para o qual a carga superficial mais externa é nula é denominado de pH no ponto isoelétrico, pH_{IEP} (IEP, do inglês *IsoElectric Point*). Por outro lado, o pH para o qual a carga superficial total é zero é designado de pH no ponto de carga zero, pH_{PZC} (PZC do inglês *Point of Zero Charge*) (Bandosz e Ania, 2006; Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). O conhecimento destes dois parâmetros dá uma noção da distribuição de carga superficial dos carvões ativados. Quanto menor for a diferença entre estes dois pontos, mais homogênea será a distribuição de carga superficial (Moreno-Castilla, 2004). O pH de uma mistura aquosa de carvão constitui um bom indicador da natureza das funcionalidades presentes na superfície do carvão, pois a sua carga superficial depende do pH da solução e das suas propriedades superficiais. No presente estudo apenas foram preparados e caracterizados carvões ativados em pó, pelo que se procedeu apenas à determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}).

De acordo com o modelo apresentado por Noh e Schwarz (1989), quando o pH_{PZC} é 7 (sendo este o valor do pH da água), o pH da mistura (carvão-água) será independente da massa da amostra existente. Quando o pH_{PZC} difere de 7, esta variação resulta da dissociação de grupos ionizáveis na superfície. Os carvões que possuem $pH_{PZC} < 7$ são designados de carvões ácidos e os que apresentam $pH_{PZC} > 7$ são denominados de carvões básicos. Para um carvão anfotérico, a superfície está carregada positivamente a $pH < pH_{PZC}$ e negativamente para $pH > pH_{PZC}$. Consegue-se desta forma medir a tendência que a superfície de um determinado carvão ativado tem para ficar carregada positiva ou negativamente. O pH_{PZC} é igualmente um indicador da oxidação da superfície do carvão, na medida em que permite

identificar um aumento da acidez ou basicidade da superfície após tratamentos de modificação (Bandosz e Ania, 2006).

As medições do pH_{PZC} podem ser realizadas de forma independente, usando soluções com diferentes percentagens mássicas de carvão (Noh e Shwarz, 1989), ou a partir de diluições sucessivas da mesma amostra (Menéndez *et al.*, 1996). Pode ainda ser adicionado um sal para aumentar a força iónica da mistura (Haghseresht *et al.*, 2002; Noh e Schwarz, 1989). A determinação deste parâmetro pode ser efetuada por recurso a diversos métodos, nomeadamente a titulação mássica (Noh e Schwarz, 1989) e a titulação potenciométrica (Hou *et al.*, 2001). Em qualquer um destes métodos, assume-se que o carvão seco é representativo de uma amostra não contaminada. Nestas condições, o pH da mistura irá depender da quantidade de carvão num determinado volume de água e atinge um valor estável após adição de excesso de amostra.

No presente trabalho, a determinação dos valores de pH_{PZC} foi realizada por titulação mássica, tendo sempre em consideração as limitações associadas à sua aplicação. Com efeito, a concentração mássica não deve ultrapassar os 20 %, já que acima deste valor as soluções tornam-se demasiado concentradas para permitir a medição do pH. Outro fator a considerar surge quando a força iónica da mistura é baixa, podendo condicionar o valor de pH pelo que, por vezes, podem ser adicionados eletrólitos, preferencialmente iões monovalentes que não sejam adsorvidos pelo carvão, como o Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- ou ClO_3^- . No entanto, a presença destes iões poderá afetar as curvas de titulação mássica, pois elevadas concentrações destes iões podem mascarar os verdadeiros resultados. Outra limitação poderá ocorrer quando o carvão apresenta impurezas, pois a existência de contaminações conduz a um aumento do pH e o pH_{PZC} determinado não será representativo da amostra. Neste caso, a titulação potenciométrica será mais adequada (Noh e Shwarz, 1989). A maior vantagem da titulação mássica face à potenciométrica reside no facto de, nesta última, serem necessários, no mínimo, três níveis diferentes de concentração de eletrólitos, que acabam por ser adsorvidos até certo ponto, afetando por isso as medições de pH_{PZC} . A titulação mássica dispensa a utilização destes eletrólitos (Noh e Schwarz, 1989).

Capítulo VI

ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

A adsorção em fase líquida é um fenómeno que envolve sempre a competição entre o solvente e o soluto, razão pela qual é geralmente considerado um processo bastante mais complexo do que a adsorção em fase gasosa. Por outras palavras, ao contrário da adsorção em fase gasosa onde apenas são consideradas as interações entre o adsorvente e o adsorvato, na análise dos dados experimentais da adsorção em fase líquida devem ser contempladas as forças de interação adsorvato-solvente, adsorvente-solvente e adsorvato-adsorvato (Radovic *et al.*, 2000, Rouquerol *et al.*, 1999).

A adsorção em fase líquida distingue-se da adsorção em fase gasosa devido essencialmente ao facto de (Lyklema, 1995; Moreno-Castilla, 2008):

- i. A adsorção em solução ser considerado um processo de troca. Assim, a adsorção das moléculas ocorre não só devido à atração pela superfície do sólido, mas também porque pode ser rejeitada pelo solvente (ex.: adsorção, em solução aquosa, de moléculas hidrofóbicas em adsorventes hidrofóbicos);
- ii. As isotérmicas podem exibir não-linearidade, não só devido às interações laterais entre as moléculas adsorvidas, mas também devido à solução não ser ideal;
- iii. Em fase líquida, a adsorção em multicamada é menos comum do que em adsorção em fase gasosa, pois as forças de interação de blindagem são mais fortes nos fluidos condensados.

Os carvões ativados podem ser favoravelmente aplicados como adsorventes de uma grande variedade de poluentes de soluções aquosas, como demonstram os resultados de numerosos trabalhos, como por exemplo: Carvalho *et al.* (2012), Li *et al.* (2010), Peñate *et al.* (2009), Karanfil (2006), Sampa *et al.* (2004), Tancredi *et al.* (2004). Contudo, a grande maioria dos estudos está focada apenas no desempenho dos materiais (Neng *et al.*, 2011; Mestre *et al.*, 2011; Ramirez e Holmes, 2008; Chuah *et al.*, 2005; Valix *et al.*, 2004) e, em apenas alguns casos é considerada uma abordagem diferente tendo em vista o conhecimento do mecanismo de adsorção (Mestre *et al.*, 2014^a, 2010; Sun *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2014). O conhecimento detalhado do mecanismo de adsorção é uma questão de abordagem difícil, devido à competição dos compostos orgânicos e da água pelos centros ativos para a adsorção, a qual depende de diversos parâmetros como: (i) as características texturais do carvão, (ii) o conteúdo e tipo de grupos superficiais e (iii) a estrutura das moléculas orgânicas.

Entre os parâmetros experimentais que influenciam o mecanismo de adsorção de moléculas orgânicas, o pH é provavelmente o mais estudado, na medida em que a carga da superfície dos carvões e a estrutura molecular do adsorvato são dependentes do pH da solução (Guedidi *et al.*, 2013; Kyzas *et al.*, 2012; Salleh *et al.*, 2011; Mestre *et al.*, 2010; Hameed *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 2008; Mane *et al.*, 2007; Campinas e Rosa, 2006; Rao e Rao, 2006; Acemioğlu, 2004; Terzyk *et al.*, 2003, Terzyk e Rychlicki, 2000; Terzyk, 2001; Gupta *et al.*, 2000; Martínez *et al.*, 2009). A influência de outros fatores como a dureza da água

(Martínez *et al.*, 2010), força iónica (Bui e Choi, 2010; Martínez *et al.*, 2010) e temperatura (Guedidi *et al.*, 2013; Hameed *et al.*, 2009; Terzyk e Rychlicki, 2000; Aksakal e Uzun, 2010; Mestre *et al.*, 2007) tem sido estudada em menor extensão.

Tal como anteriormente foi referido, de acordo com os princípios da termodinâmica a adsorção é um fenómeno exotérmico. Deste modo, seria expectável que um aumento de temperatura conduzisse sempre a um decréscimo da capacidade de adsorção. Porém, na literatura encontram-se diversos estudos onde se demonstra o efeito positivo da temperatura na capacidade de adsorção, tanto em processos em fase líquida (Guedidi *et al.*, 2013; Kyzas *et al.*, 2012; Aksakal e Uzun, 2010; Mestre *et al.*, 2007; Ho e McKay, 1998), como em fase gasosa (De *et al.*, 2013; Ramos *et al.*, 2010; Pinto *et al.*, 2006).

No caso particular da adsorção em fase líquida, a explicação destes resultados termodinamicamente ilógicos tem considerado diversas hipóteses. A mais comum admite que a elevada mobilidade das moléculas a temperaturas mais elevadas facilita a sua difusão nos microporos mais estreitos do adsorvente (Kyzas *et al.*, 2012; Salleh *et al.*, 2011; Ramos *et al.*, 2010; Hameed *et al.*, 2009; Mane *et al.*, 2007; Acemioğlu, 2004). Outros autores relacionam o efeito da temperatura não expectável com algumas interações de natureza química (Mane *et al.*, 2007; Aksakal e Uzun, 2010; Mestre *et al.*, 2007; Ho e McKay, 1998).

Para além dos fatores que afetam a adsorção em fase líquida previamente mencionados, outros poderão igualmente ter um papel importante no desenvolvimento do processo, dos quais se salientam a distribuição de tamanho de poros, a química de superfície (pH_{PZC}), a solubilidade e o tamanho molecular do adsorvato, como será demonstrado pelos resultados experimentais apresentados na presente tese (ver 0 e 0).

O estudo aprofundado de um determinado processo de adsorção requer o conhecimento da cinética do processo e a obtenção de resultados de equilíbrio (Moreno-Castilla, 2008). A análise das isotérmicas de adsorção, permite estimar a capacidade dos carvões ativados para adsorver uma determinada molécula e obter informações sobre a afinidade da molécula para a superfície. O conhecimento destes parâmetros, constitui a primeira informação que geralmente é usada como ferramenta para distinguir os diferentes carvões ativados e, assim escolher o mais apropriado para uma aplicação específica. Todas as equações derivadas da adsorção em fase gasosa em monocamada continuam, assim, válidas. Algumas destas equações, como a de Langmuir, são amplamente utilizadas para determinar a capacidade de adsorção de carvões ativados em fase líquida.

No caso em que se pretende avaliar as potencialidades dos materiais para serem usados em sistemas em contínuo, é necessário realizar estudos em coluna, os quais recorrem ao uso das curvas de ruptura para determinar parâmetros como o tamanho do sistema, o tempo de contacto e as quantidades de carvão ativado necessárias (Moreno-Castilla, 2008).

O presente trabalho, os estudos em fase líquida contemplaram a obtenção de curvas cinéticas e isotérmicas de equilíbrio.

VI.1 Cinética de adsorção

Devido ao carácter superficial da adsorção, os materiais adsorventes mais utilizados são maioritariamente sólidos porosos com áreas superficiais muito desenvolvidas. Contudo, para além da adsorção superficial propriamente dita, existem outras etapas no processo de adsorção do soluto, as quais se enumeram (Álvarez, 2009):

- i. Transporte externo das moléculas do adsorvivo desde o seio da solução até à superfície externa das partículas de adsorvente;
- ii. Difusão intraparticular, desde a superfície externa do adsorvente até aos centros ativos de adsorção;
- iii. Adsorção das moléculas sobre a superfície dos poros internos do adsorvente (etapa de adsorção propriamente dita).

Do ponto de vista cinético, a etapa de adsorção é a mais rápida de todas, assumindo-se que o equilíbrio é atingido instantaneamente, considerando-se assim que a quantidade de soluto adsorvido sobre a superfície do poro está em equilíbrio com a concentração de soluto em solução. Nestas condições, o transporte externo e/ou difusão intraparticular serão os fatores limitantes e, consequentemente, responsáveis pela velocidade global do processo de adsorção.

O transporte pelo interior das partículas é, de um modo geral, considerado como um processo de difusão. Este processo pode ser distinguido em dois tipos de mecanismos (Álvarez, 2009): (i) difusão molecular normal através do fluído que chega ao interior dos poros das partículas, denominada difusão nos poros e, (ii) difusão superficial, isto é a migração das moléculas previamente adsorvidas, ao longo das paredes do poro sem que ocorra uma desadsorção completa. A diferença essencial entre estes dois mecanismos é a adsorção propriamente dita que ocorre em diferentes etapas.

A cinética de um determinado sistema descreve a velocidade de adsorção do soluto, a qual controla o tempo necessário de residência do adsorvivo para que ocorra a sua adsorção na interface sólido-líquido. Deste modo, a previsão da velocidade à qual ocorre a adsorção num determinado sistema, constitui um dos fatores mais importantes no *design* de sistemas de adsorção (Ho e McKay, 1999).

Existem diversos fatores que influenciam a quantidade de soluto adsorvido, nomeadamente: a concentração inicial do adsorvato, a temperatura de reação, o valor do pH da solução, o tamanho de partícula, a quantidade de adsorvente e a natureza do soluto (Ho, 2006). A cinética dos processos de adsorção em fase líquida é avaliada por um vasto número

de modelos que se destacam pela sua simplicidade e fácil interpretação (Kula *et al.*, 2008 ; Tan *et al.*, 2007; Nadeem *et al.*, 2006; Ho, 2006; Weber e Moris, 1963). Seguidamente, serão descritos detalhadamente os modelos empregues na análise dos resultados cinéticos de adsorção em fase líquida obtidos ao longo do presente trabalho.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem está baseado na adsorção de um adsorvível em fase líquida num adsorvente sólido. O modelo foi proposto em 1898 por Lagergren (1898) para interpretar a adsorção de ácido oxálico e malónico em carvão. Este é o primeiro modelo conhecido que descreve a velocidade de adsorção como função da capacidade de adsorção (Ho, 2006) tendo sido, nas últimas décadas, amplamente aplicado à adsorção de poluentes em fase aquosa (Ho, 2004^a).

De acordo com a equação de Lagergren, a força impulsionadora é a diferença entre a concentração do soluto adsorvido no equilíbrio e a concentração do soluto adsorvido num tempo determinado, de forma que a velocidade de adsorção é determinada pela seguinte expressão (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação VI. 1}$$

onde k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (h^{-1}), q_e e q_t correspondem à quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respetivamente. Integrando a Equação VI. 1 para as condições limite $q_t = 0$ quando $t = 0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$ e, rearranjando-a para a forma linearizada, obtém-se a seguinte equação:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{Equação VI. 2}$$

Deste modo a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_1 , pode ser obtida diretamente do declive da reta de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_e , é obtida pela ordenada na origem.

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi proposto por Ho e McKay (1999) e, tal como no caso do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, vem precedido do prefixo pseudo pois é uma equação cinética baseada na capacidade de adsorção de sólidos (Ho, 2006). Neste modelo, a velocidade total de adsorção é igualmente proporcional à força impulsionadora, mas neste caso ao quadrado da mesma. Assim, uma cinética de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação VI. 3}$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), q_e e q_t correspondem à quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respetivamente. Integrando a Equação VI. 3 para as condições limite $q_t = 0$ quando $t = 0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$, e rearranjando-a para a forma linearizada, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad \text{Equação VI. 4}$$

Os valores q_e e k_2 podem ser estimados, respetivamente, a partir do declive e da ordenada na origem da representação (t/q_t) versus t . O produto $k_2 q_e^2$ representa a velocidade inicial de adsorção e, neste trabalho, será designado por h . O tempo necessário para que metade da quantidade do adsorvato, que será adsorvido no equilíbrio, fique na superfície do adsorvente é designado de tempo de meia vida, $t_{1/2}$. Este parâmetro é muitas vezes utilizado para medir a velocidade de adsorção e é determinado pela seguinte equação:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad \text{Equação VI. 5}$$

a qual é obtida pelo rearranjo da Equação VI. 4 considerando $t = t_{1/2}$ e $q_t = q_e/2$.

A equação de pseudo-segunda ordem tem sido aplicada com sucesso à adsorção de iões metálicos, corantes, herbicidas, óleos e outras substâncias orgânicas em solução aquosa. A utilização deste modelo apresenta a vantagem de não ser necessário conhecer-se a capacidade no equilíbrio através das experiências, pois esta poderá ser calculada pela aplicação do próprio modelo. O estudo efetuado por Ho e McKay (1999), em 12 sistemas onde foram usados adsorventes e bioadsorventes para tratar efluentes aquosos que continham corantes e iões metálicos ou orgânicos, revela ainda que enquanto o modelo de pseudo-primeira ordem apresenta apenas um bom ajuste aos dados experimentais para um período inicial de reação, o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta melhores correlações para todos os sistemas estudados no intervalo de tempo estudado, *i.e.* até se alcançar o equilíbrio.

VI.2 Isotérmicas de adsorção

Durante o processo de adsorção ocorre o aumento da concentração do soluto junto à superfície do sólido, com conseqüente diminuição da sua concentração na solução. Quanto menor for a diferença de concentração do soluto entre a solução e a fase adsorvida, menor será a velocidade de adsorção até se atingir o equilíbrio. Este equilíbrio é dinâmico e característico de cada sistema adsorvente/solução. De uma forma geral, as quantidades

adsorvidas aumentam com o aumento da concentração de soluto na fase líquida e, a distribuição de adsorvato entre as duas fases representa o equilíbrio de adsorção. Este equilíbrio é, usualmente, representado pela quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em função da concentração de soluto na solução, em equilíbrio. Quando este tipo de estudos é realizado a temperatura constante, estas representações são denominadas por isotérmicas de adsorção de equilíbrio.

As isotérmicas de adsorção são normalmente obtidas para estimar a capacidade que os adsorventes têm para um dado composto. Como referido anteriormente, juntamente com os dados da cinética, os resultados de equilíbrio são utilizados para diferenciar os carvões ativados e permitir escolher o mais adequado para uma determinada aplicação. A forma das isotérmicas é a primeira ferramenta que permite diagnosticar a natureza de um fenómeno de adsorção específico. Existem diversos tipos de isotérmicas de adsorção em solução contudo, as cinco apresentadas na Figura VI. 1 são as que se obtêm com maior frequência com carvões ativados. Alguns autores preferem uma classificação mais detalhada, como a que é apresentada por Giles e seus colaboradores, que dividem as isotérmicas em quatro classes em função da configuração da parte inicial da curva e, em vários subgrupos relacionados com o comportamento a concentrações elevadas, assumindo assim mais de 16 sub-tipos de isotérmicas (Giles *et al.*, 1974^a; Giles *et al.*, 1974^b).

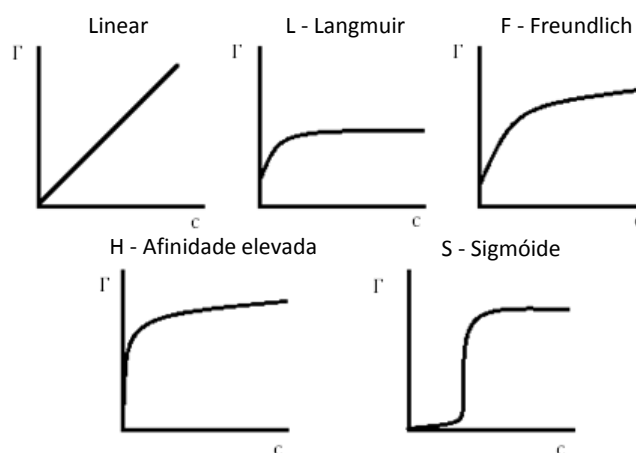


Figura VI. 1 Isotérmicas de adsorção encontradas mais frequentemente para adsorção de soluções aquosas diluídas em materiais carbonáceos (Moreno-Castilla, 2004). Γ representa a quantidade adsorvida e c a concentração de equilíbrio.

As isotérmicas de adsorção lineares não são comuns em carvões ativados, contudo são encontradas na parte inicial de todas as isotérmicas correspondentes a superfícies homogêneas.

As isotérmicas de Langmuir (L) ocorrem com frequência sendo côncavas em relação ao eixo das abcissas. Deste modo à medida que a concentração da fase líquida aumenta, a quantidade adsorvida também aumenta, mas cada vez mais lentamente, até que se atinge um

patamar ou limite de saturação. Os trabalhos desenvolvidos no grupo de investigação onde se realizou o presente estudo mostram que, na maioria dos casos, a adsorção de compostos farmacêuticos em solução aquosa sobre carvões ativados apresenta este tipo de isotérmicas (Mestre *et al.*, 2014^a, 2012, 2009, 2007).

O tipo F (isotérmica de Freundlich) é característico de superfícies heterogêneas e, é provavelmente o tipo de isotérmica mais observado em carvões ativados. Este tipo de isotérmicas apresenta uma curvatura menos côncava do que as do tipo L, observando-se que a quantidade adsorvida aumenta constantemente e não se atinge um limite de saturação para baixas concentrações de soluto.

As isotérmicas do tipo H apresentam uma inclinação inicial muito acentuada (praticamente vertical), seguida por um pseudo-patamar. Quando comparadas com as isotérmicas do tipo L, não se encontra uma diferença muito grande entre os dois tipos (Lyklema, 1995), sendo a isotérmica do tipo H um caso especial da isotérmica do tipo L em que o soluto tem tanta afinidade para a fase sólida que, em soluções diluídas se encontra totalmente adsorvido ou, praticamente não se deteta na solução.

As isotérmicas do tipo sigmoidal, têm a concavidade direcionada para o eixo das ordenadas, deste modo, a adsorção é favorecida à medida que a concentração do soluto aumenta na fase líquida. A configuração desta isotérmica é uma indicação muito forte da existência de interações laterais entre as moléculas do soluto (Denoyel *et al.*, 2008). A classificação da IUPAC para as isotérmicas de fase gasosa apresenta uma interpretação semelhante para este tipo de configuração, relacionando-a com fenómenos que envolvem interações entre as moléculas de adsorvato (fenómeno de adsorção cooperativo (West *et al.*, 1952), como a condensação capilar ou a adsorção em multicamada (Choma e Jaroniec, 2006; Rouquerol *et al.*, 1999). Este tipo de isotérmicas é obtido quando existe uma atração moderada entre o adsorvato e o adsorvente, e ocorre uma forte competição pelos centros de adsorção com as moléculas de solvente ou de outros adsorventes. A adsorção de fenóis em aluminas costuma dar origem a isotérmicas deste tipo.

Para além da análise da configuração das isotérmicas de adsorção, é comum recorrer-se a modelos teóricos por forma à obtenção de parâmetros que permitam a análise dos resultados experimentais. Estes podem ser: (i) modelos termodinâmicos, obtidos pela aplicação de modelos teóricos de adsorção em função das propriedades termodinâmicas do adsorvente ou (ii) modelos semi-empíricos, os quais são o resultado de um ajuste dos dados experimentais a determinadas funções.

De entre os modelos mais utilizados no tratamento das isotérmicas de adsorção de monocomponentes em fase líquida, podem enumerar-se as equações de Langmuir (1918), Freundlich (1906), Redlich-Peterson (1959), Temkin (1940), Toth (Jossens *et al.*, 1978) e

Dubinin-Astakhov (Furmaniak et al., 2011). Seguidamente, serão descritos detalhadamente os modelos empregues na análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida que foram obtidas ao longo do presente trabalho.

Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir é um modelo termodinâmico que assume a formação de uma monocamada sobre a superfície homogénea do adsorvente, que corresponde ao aparecimento de um patamar (Langmuir, 1918). A teoria subjacente ao modelo de Langmuir baseia-se em quatro pressupostos: (1) as moléculas estão adsorvidas num número fixo de locais de adsorção bem definidos, adsorção específica; (2) cada local pode apenas adsorver uma molécula; (3) todos os locais de adsorção são energeticamente equivalentes; (4) não existe interação entre as moléculas adsorvidas em locais vizinhos (Ruthven, 1984; Langmuir, 1918).

A expressão matemática que descreve este modelo é a seguinte:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação VI. 6}$$

onde K_L e q_m são, respetivamente, a constante de Langmuir ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) e a capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg dm^{-3}) e q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}). A constante de Langmuir (K_L) está relacionada com a energia livre ou entalpia total de adsorção ($K_L \propto e^{-\Delta H/RT}$) (Mohan *et al.*, 2005) e pode ser entendida como uma medida da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

As constantes K_L e q_m são determinadas a partir da linearização da Equação VI. 6:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{Equação VI. 7}$$

Deste modo, a partir da representação gráfica de C_e/q_e versus C_e é possível determinar o valor da capacidade de adsorção da monocamada (q_m) através do declive da reta ($1/q_m$) e o valor de K_L é obtido através da ordenada na origem ($1/(K_L q_m)$). Com a diminuição de C_e , o produto $K_L C_e$ da Equação VI. 6 diminui para valores inferiores à unidade e, consequentemente $q_e = q_m K_L C_e$, o que é análogo à Lei de Henry. Assim, a linearização apresentada na Equação VI. 7 é adequada essencialmente para gamas de concentrações elevadas.

Isotérmica de Freundlich

A isotérmica de Freundlich é um modelo empírico que foi desenvolvido para ter em conta o facto de a superfície não ser homogénea, ao contrário do que acontece no caso da equação

de Langmuir (Freundlich e Heller, 1939). De acordo com esta equação, o aumento de energia livre de adsorção provoca uma diminuição exponencial do número de locais de adsorção e, além disso, o modelo assume ainda que a força de interação entre as moléculas de adsorvato não é desprezável (Montgomery, 1985). A expressão de Freundlich (Equação VI. 8) é uma equação exponencial que assume que, com o aumento da concentração do adsorvato em solução, aumenta também a concentração de adsorvato na superfície de adsorvente.

$$q_e = K_F(C_e)^{1/n} \quad \text{Equação VI. 8}$$

onde K_F e n são, respetivamente, a constante $(\text{mg}^{1-1/n} (\text{dm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1})$ e o expoente de Freundlich, sendo obtidos pela regressão linear da representação de $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$ (Equação VI. 9), em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg dm^{-3}) .

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad \text{Equação VI. 9}$$

As constantes K_F e $1/n$ dependem do par adsorvente-adsorvato e da temperatura. A constante de Freundlich está relacionada com a capacidade de adsorção, e o valor do expoente $1/n$ reflete a energética do processo (Mohan *et al.*, 2005) ou a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Um valor de $1/n < 1$ indica uma adsorção favorável, pelo contrário, a adsorção é desfavorável quando $1/n > 1$ (Cloirec e Faur, 2006). A heterogeneidade da superfície será tanto maior quanto mais o valor do expoente $1/n$ se afastar da unidade e aproximar de zero, refletindo-se na curvatura da isotérmica.

A isotérmica de Freundlich foi a primeira a ser aplicada em sistemas sólido-líquido com bons resultados, sendo recomendada pela sua simplicidade. A equação que a descreve é adequada para superfícies muito heterogéneas e, frequentemente, apresenta bons ajustes aos dados experimentais de adsorção numa gama restrita de concentrações (Juang *et al.*, 1996). Apesar disso, a base para os pressupostos originais da equação não é totalmente válida (Montgomery, 1985), razão pela qual esta equação é utilizada apenas como modelo empírico para ajuste dos dados experimentais. Quando as concentrações se aproximam de zero e há apenas uma pequena cobertura da superfície, esta equação não se reduz a uma isotérmica linear (Lei de Henry) e, em teoria, pelo uso desta expressão poderia ocorrer uma adsorção infinita. De uma forma geral, observa-se que quando apresenta um bom ajuste aos dados experimentais a concentrações moderadas e altas, obtém-se um ajuste menos bom para os dados de adsorção a baixas concentrações (Jossens *et al.*, 1978).

VI.3 Contaminantes aquosos

Os elevados consumos de água nos países desenvolvidos e em desenvolvimento, origina grandes volumes de águas residuais que, em muitos casos, apresentam uma elevada contaminação de compostos antropogénicos.

A introdução destes compostos nos recursos hídricos, ocorre através da lixiviação resultante da eliminação de resíduos (ex. incineração, aterros), acidentes (ex. derrames), da introdução propositada (ex.: pesticidas, estrumes, reutilização de águas subterrâneas, aplicação de lamas de esgoto em terras) e das atividades do consumidor (que inclui tanto a excreção como a introdução propositada de uma vasta gama de compostos químicos naturais e antropogénicos). A contaminação dos recursos hídricos com compostos antropogénicos foi reconhecida, apenas recentemente, como uma potencial fonte principal de dispersão da poluição, uma vez que são duradoras, não são controladas e podem ser bastante heterogêneas ao longo do tempo (Daughton, 2004). A libertação direta ou indireta de poluentes tem efeitos negativos no equilíbrio dos ecossistemas que, em última análise, se pode repercutir na saúde humana, nos seres vivos e no próprio ecossistema.

Nos últimos anos, a comunidade científica tem focado a sua atenção na contaminação de águas por corantes (Kyzas *et al.*, 2012; Salleh *et al.*, 2011; Aksakal e Uzun, 2010; Mane *et al.*, 2007; Acemioğlu, 2004) e metais pesados (Budinova *et al.*, 2010; Natale *et al.*, 2007; Issabayeva *et al.*, 2006; Chuah *et al.*, 2005). Contudo, mais recentemente, uma nova classe de poluentes muitos deles com atividade terapêutica, usualmente designados de compostos farmacêuticos e higiene e cuidado pessoal (PPCPs do acrónimo inglês para *Pharmaceutical and Personal Care Products*) tem sido alvo de estudo por parte da comunidade científica e uma preocupação para as entidades governamentais (Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho 2013/39/UE; Fang *et al.*, 2012; Verlicchi *et al.*, 2010; Schwab *et al.*, 2005; Daughton, 2004). De facto, tem vindo a ser demonstrada a ocorrência de fármacos em águas residuais (Collado *et al.*, 2014; Corcoll *et al.*, 2014; Frédéric e Yves., 2014; Li *et al.*, 2014; Molinos-Senante *et al.*, 2013; Urtiaga *et al.*, 2013; Yuan *et al.*, 2013; Aukidy *et al.*, 2012; Ferrando-Climent *et al.*, 2012; Osorio *et al.*, 2012; Santos *et al.*, 2009; Ternes, 2001, 1998) e em cursos de água naturais, como por exemplo rios (Dai *et al.*, 2015; Acuña *et al.*, 2014; Carmona *et al.*, 2014; Proia *et al.*, 2013; Ferrando-Climent *et al.*, 2012; Yoon *et al.*, 2010; Daughton, 2004; Kolpin *et al.*, 2002; Richardson e Ternes, 2014). Por essa razão, no presente capítulo, será dada especial importância à poluição do meio aquático por compostos farmacêuticos, os quais foram utilizados nos ensaios de adsorção em fase aquosa realizados neste trabalho (Capítulos VIII e IX).

Compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal (PPCPs)

Os compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal podem ter origem em diversas fontes de contaminação (Figura VI. 2). O facto de até ao momento não haver uma quantificação destes poluentes por setor, torna a avaliação dos seus impactos ambientais um parâmetro complexo de se conseguir.

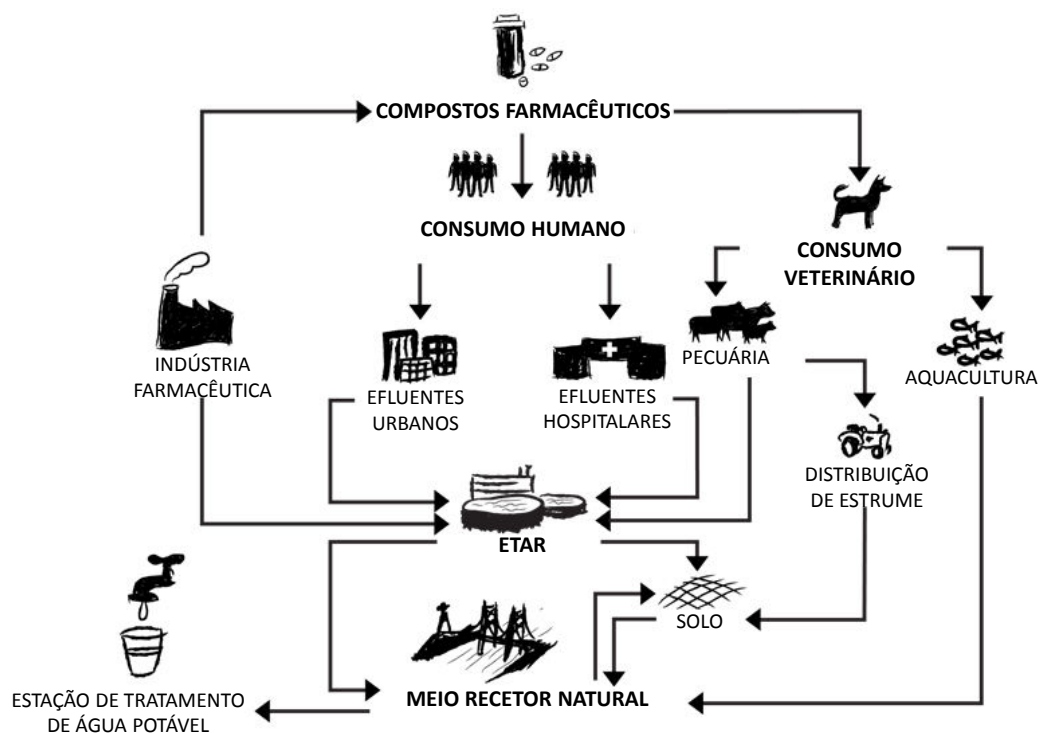


Figura VI. 2 Vias de introdução e distribuição dos medicamentos e dos seus metabolitos no meio ambiente (adaptado de Carvalho *et al.*, 2012).

Uma das principais fontes de contaminação do meio ambiente por parte dos PPCPs é o uso doméstico, que conduz à contaminação das águas de esgotos (Huerta-Fontela *et al.*, 2011). Com efeito, após a ingestão de fármacos, o organismo humano elimina parte do princípio ativo (não absorvido ou metabolizado pelo organismo) pela urina ou fezes, levando assim à contaminação das águas residuais. Por outro lado, a descarga direta de compostos farmacêuticos fora de prazo pelos esgotos urbanos levará do mesmo modo à contaminação das águas residuais (Mompelat *et al.*, 2009).

Uma outra fonte, muito importante, de contaminação de águas residuais com PPCPs são os hospitais. Deste modo, é comum que águas residuais hospitalares apresentem contaminação mais elevada por medicamentos, nomeadamente, compostos utilizados para tratamento de cancro e outras patologias graves (Kümmerer, 2001). O uso de medicamentos em medicina veterinária é igualmente considerada uma fonte de contaminação de águas subterrâneas que, em última instância, poderá contaminar os solos pelo uso de estrume utilizado como fertilizante na agricultura (Boxall, 2008; Sarmah *et al.*, 2006; Kemper, 2008).

Os atuais sistemas de tratamento de águas não apresentam capacidade para remover de forma adequada os compostos farmacêuticos, o que tem conduzido à deteção, da presença destes compostos em ETARs e no meio aquático em geral, em diversas partes do Mundo, como se exemplifica pelos dados reportados na Tabela VI. 1.

Tabela VI. 1 Ocorrência de alguns PPCPs em diversos fluxos de água na Europa (adaptado de Santos *et al.*, 2010).

País	Local de Amostragem	Quantidade (ng dm ⁻³)	Referência
Paracetamol			
Espanha	Afluente de ETAR	2900-246000	Gómez <i>et al.</i> , 2007
	Afluente de Águas Hospitalares	500-29000	Gómez <i>et al.</i> , 2006
Sérvia	Lago Očaga	78170	Grujić et al., 2009
Ibuprofeno			
Espanha	Afluente de ETAR	7000-13740	Ferrando-Climent <i>et al.</i> , 2012
	Efluente de ETAR	480-1900	
	Rio Ter	150-750	
Roménia	Rio Somes	30-115	Moldovan, 2006
Suécia	Afluente de ETAR	3590	Bendz <i>et al.</i> , 2005
	Efluente de ETAR	150	
Diclofenaco			
Espanha	Afluente de ETAR	200-3600	Gómez <i>et al.</i> , 2007
	Efluente de ETAR	140-2200	Gómez <i>et al.</i> , 2007
	Efluente de Águas Hospitalares	60-1900	Gómez <i>et al.</i> , 2006
Naproxeno			
Espanha	Afluente de ETAR	109-455	Hernando <i>et al.</i> , 2006
	Efluente de ETAR	3650	
Suécia	Efluente de ETAR	250	Bendz <i>et al.</i> , 2005

A presença destes compostos orgânicos poderá ter um impacto negativo na qualidade da água para consumo, juntamente com alguns efeitos toxicológicos devido à exposição crónica. De facto, a errada gestão dos sistemas aquáticos conduziu já à deteção de compostos farmacêuticos em algumas águas engarrafadas, como se apresenta Tabela VI. 2.

Numa tentativa de minimizar os impactos ambientais associados à presença de compostos farmacêuticos nos diversos cursos de água, a comunidade científica tem investigado tecnologias alternativas ao tratamento de água. Neste contexto, as tecnologias avançadas de tratamento de água (ATT do acrónimo inglês para *Advanced Water Treatment Technologies*) e, em particular os processos que se baseiam na utilização de carvões ativados, têm demonstrado ser eficientes na remoção destes poluentes em fase aquosa, tal como demonstram os resultados de vários autores (Ania *et al.*, 2014; Bhatnagar *et al.*, 2010; Amin, 2009; Boudrahem *et al.*, 2009; Dermibas, 2009; Babel e Kurniawan, 2003; Bailey *et al.*, 1999) onde se incluem os trabalhos desenvolvidos pelo grupo de investigação em que este estudo foi realizado (Mestre *et al.*, 2014^a, 2012, 2011, 2010, 2009, 2007).

Tabela VI. 2 Compostos farmacêuticos detetados nas águas engarrafadas de alguns países europeus (adaptado de Mompelat *et al.*, 2009).

Uso terapêutico	Fármaco	Quantidade (ng dm ⁻³)	País	Referência
Anticonvulsivo	Carbamazepina	43,2 60	França Alemanha	Togola e Budzinski, 2008 Heberer <i>et al.</i> , 2004
	Primidona	40	Alemanha	Heberer <i>et al.</i> , 2004
Anti-depressivos e ansiolíticos	Amitriptilina	1.4	França	Togola e Budzinski, 2008
	Diazepam	10 23.5	Reino Unido Itália	Pérez e Barceló, 2007 Zuccato <i>et al.</i> , 2000
Compostos de contraste iodados	Diatrizoato	1200	Alemanha	Pérez e Barceló, 2007
	Iopromida	< 50	Alemanha	Heberer <i>et al.</i> , 2004
Reguladores de lípidos	Ácido clofíbrico	50-270	Alemanha	Heberer <i>et al.</i> , 2004
Anti-inflamatórios não esteróides e analgéticos	Paracetamol	210	França	Togola e Budzinski, 2008
	Diclofenaco	6-35	Alemanha	Heberer <i>et al.</i> , 2004
	Ibuprofeno	0,6	França	Togola e Budzinski, 2008
Psico-estimulantes	Cafeína	22,9	França	Togola e Budzinski, 2008

De entre a extensa lista de PPCPs que são detetados em águas doces, residuais e potáveis a nível mundial, para os ensaios de teste dos adsorventes preparados neste estudo foram selecionados três compostos: (i) paracetamol – analgésico de venda livre, (ii) cafeína – estimulante presente em diversos compostos farmacêuticos e bebidas (iii) iopamidol – composto de iodo utilizado como meio de contraste radiológico.

Paracetamol

O paracetamol é um dos PPCPs mais consumidos a nível mundial, sendo o primeiro ou o segundo PPCP mais consumido em vários países. Por exemplo, em Inglaterra em 2000, a quantidade de paracetamol prescrita aumentou de 404 para 1135 toneladas (Carvalho *et al.*, 2012). Além disso, este composto é também um co-ingrediente de outros produtos farmacêuticos. Uma vez que, durante o seu uso terapêutico, 58-68 % do paracetamol consumido é eliminado pelo corpo humano, a presença deste composto tem sido detetada em afluentes de diversas estações de tratamento de águas residuais na gama dos ng/L, como se pode comprovar pelos valores reportados na Tabela VI. 1 previamente apresentada. No que se refere à eficiência de remoção deste fármaco, os resultados apontam para valores superiores a 80 % no caso das estações de tratamento de efluentes hospitalares, e na ordem dos 86 % nas estações de tratamento de águas municipais (Xiao *et al.*, 2013). Em consequência da remoção incompleta deste e outros fármacos pelas estações de tratamento, ou da inexistência desta infra-estrutura, a presença de paracetamol em rios (Bound e Voulvoulis,

2006), águas de superfície (Schwab *et al.*, 2005) e para consumo humano (Fram e Belitz, 2011) tem sido detetada na ordem dos ng/L (Carvalho *et al.*, 2012).

Cafeína

A cafeína é consumida através de uma variedade de fontes desde bebidas, como o café e refrigerantes, até medicamentos, sendo também aplicada externamente em formulações tópicas. É conhecida como um estimulante do sistema nervoso central – proporcionando melhorias de humor e capacidades cognitivas – tendo igualmente efeitos diuréticos (Volk e Creighton, 2013; Tagliari *et al.*, 2012). Em 1981 o consumo de cafeína a nível mundial era cerca de 120 000 ton, o que equivale a 70 mg/dia para cada habitante, sendo 54 % proveniente do consumo de café e 43 % do consumo de chá (Gilbert, 1984). Os elevados consumos registados levaram diversos autores a considerar a cafeína como um indicador trácico da contaminação de esgotos domésticos (Buerge *et al.*, 2003; Siegener e Chen, 2002; Seiler *et al.*, 1999).

Iopamidol

O iopamidol é um composto farmacêutico que pertence à classe dos compostos com iodo utilizados como meio de contraste (ICM do inglês *Iodinated Contrast Media*) não iónicos, sendo utilizados para obter imagens de diagnóstico de tecidos moles. A sua elevada solubilidade na água ($> 200\,000\text{ mg dm}^{-3}$ (Fklder *et al.*, 1988)) permite a utilização de soluções muito concentradas para inoculação intravenosa (Mestre *et al.*, 2014^a). Em 2000, o consumo mundial de ICM foi estimado em, aproximadamente, 3500 ton (Pérez e Barceló, 2007). Estes meios de contraste exibem elevada estabilidade bioquímica, daí que para exames clínicos possam ser injetadas doses até 200 g por pessoa (Sacher *et al.*, 2005), as quais são rapidamente eliminadas do organismo (em cerca de um dia) na sua forma não metabolizada (Rustighi *et al.*, 2012; Pérez e Barceló, 2007).

Capítulo VII

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
RESÍDUOS CARBONOSOS

No presente capítulo são apresentadas as condições de produção dos resíduos usados como precursores de carvões ativados, juntamente com as técnicas experimentais utilizadas na sua caracterização físico-química e avaliação das potencialidades da sua reutilização. Parte dos resultados apresentados encontram-se publicados numa revista internacional com arbitragem científica (ver Anexo D)¹.

VII.1 Gasificação dos combustíveis

Os ensaios de gasificação, necessários ao estudo, foram realizados na instalação piloto da Unidade de Emissões Zero do LNEG, utilizando pinho (Pi), carvão Puertollano (CP), e uma mistura de 60% de carvão e 40 % de pinho (CP40Pi). Na Tabela VII. 1 apresentam-se as composições dos combustíveis gasificados e respetivas nomenclaturas.

Tabela VII. 1 Composição dos combustíveis gasificados e respetivas nomenclaturas.

Combustível	Proporção	Nomenclatura
Pinho	100 % Pi	Pi
Carvão Puertollano e pinho	100 % CP	CP
Mistura de carvão com pinho	60 % CP + 40 % Pi	CP40Pi

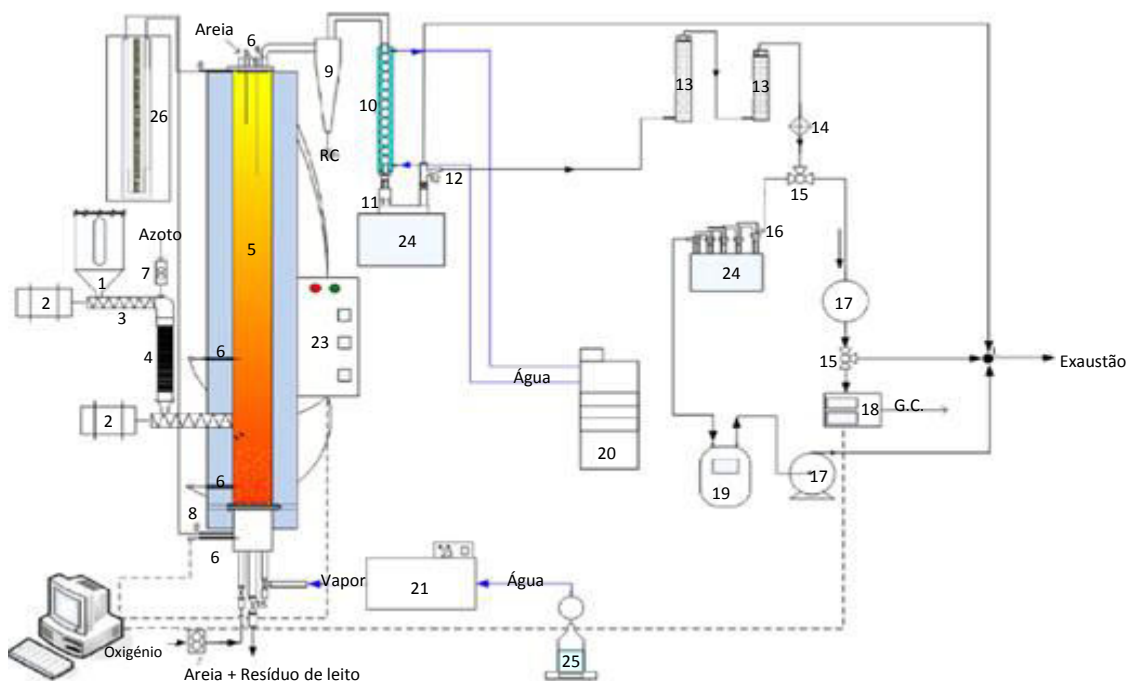
Na Figura VII. 1 apresenta-se a fotografia e o esquema da instalação piloto onde foram realizados os ensaios de gasificação. A instalação é construída em aço refratário e opera à pressão atmosférica com aquecimento elétrico. O reator tem uma altura de 3,7 m e uma secção quadrada de 0,2 m. O sistema de alimentação (parafuso sem-fim calibrado) é arrefecido com água, de modo a evitar a obstrução causada pela pirólise do combustível à entrada do reator, onde um fluxo de azoto auxilia a entrada do combustível.

A fluidização do leito é conseguida pela introdução de uma mistura de vapor de água e ar, introduzidos por um distribuidor de gás com 24 injetores, situado na base do reator. O gás de síntese produzido passa por um ciclone para remoção de partículas, sendo em seguida tratado em dois reatores catalíticos de leito fixo. No que se refere a condições experimentais, utilizou-se uma temperatura nominal de 850 °C, um fluxo de vapor de 5,0 kg h⁻¹, uma alimentação de combustível de 6,0 kg h⁻¹, em base seca e sem cinzas, e uma razão equivalente de 0,2.

¹ Galhetas M., Lopes H., Freire M., Abelha P., Pinto F. e Gulyurtlu I., 2012. Characterization, leachability and valorization through combustion of residual chars from gasification of coals with pine. Waste Management 32(4), 769-779.



(a)



- | | | |
|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 1 – Cilo de Alimentação | 10 – Condensador | 19 – Medidor de volume de gás |
| 2 – Motor | 11 – Coletor de líquido | 20 – Sistema de refrigeração |
| 3 – Parafuso sem fim | 12 – <i>By-pass</i> | 21 – Gerador de vapor |
| 4 – Tubo de alimentação | 13 – Filtros de lâ-de-vidro | 22 – Aquisição de dados |
| 5 – Gasificador | 14 – Filtros | 23 – Controlador do reator |
| 6 – Termopar | 15 – Válvula | 24 – Banho de gelo |
| 7 – Caudalímetro | 16 – Amostragem de gás | 25 – Reservatório de água |
| 8 – Sonda de pressão | 17 – Bomba | 26 – Barômetro |
| 9 – Ciclone | 18 – Analisador de CO/CO ₂ | |

(b)

Figura VII. 1 Instalação piloto de gasificação presente no LNEG/UEZ: (a) fotografia; (b) esquema.

Os resíduos carbonosos provenientes destes ensaios foram recolhidos após arrefecimento do sistema em atmosfera de azoto, de modo a evitar a oxidação térmica dos resíduos. Os resíduos de maiores dimensões foram removidos do leito do reator (resíduos de leito, RL) e separados da areia (utilizada para fluidização do processo) usando peneiros com malha de 5 mm. A areia, visto ser um inerte, foi recuperada para o leito não constituindo portanto um fluxo de resíduos a ser eliminado por deposição em aterro ou por valorização. As partículas mais finas transportadas com o gás foram recolhidas do ciclone de despoeiramento do gás, pelo que serão designadas de resíduos de ciclone (RC). Efetuaram-se amostragens representativas de ambos os tipos de resíduos com vista à avaliação das suas propriedades físico-químicas.

VII.2 Caracterização físico-química dos resíduos

A caracterização físico-química dos resíduos, envolveu a análise de diversos parâmetros, nomeadamente: análise granulométrica, análise imediata (teor de cinzas, humidade e matéria volátil) e elementar (teor de C, H, N e S) e quantificação do teor em metais maioritários (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si) e minoritários (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn).

Com exceção da análise granulométrica, antes de qualquer procedimento adotado tanto neste capítulo como nos seguintes, os resíduos de leito foram moídos num moinho de discos (HERZOG Siemens Simatic C7-621) a uma granulometria inferior a 500 μm .

VII.2.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica dos resíduos foi efetuada de acordo com dois procedimentos distintos, consoante a gama de tamanhos das partículas. Assim, a granulometria dos resíduos de leito foi determinada por crivagem e a granulometria dos resíduos de ciclone foi determinada por difração de raios *laser*, de acordo com os procedimentos descritos nos Anexos A.1 e A.2, respetivamente.

A determinação da granulometria por crivagem permitiu verificar que 90 % das partículas de RL apresentavam diâmetros superiores a 500 μm . Por esta razão, a curva de distribuição de frequência em função do diâmetro de partícula não é apresentada.

As curvas cumulativas inferiores, representativas das frequências de tamanhos dos diferentes RC, encontram-se apresentadas na Figura VII. 2 e os resultados experimentais necessários à obtenção destas curvas encontram-se nas Tabelas B.1 a B.3 do Anexo B.1. Os diâmetros médios (D50) e gamas de diâmetros correspondentes aos percentis de 10 % e 90 % para os mesmos resíduos encontram-se na Tabela VII. 2.

A análise da Figura VII. 2 revela que as distribuições de tamanho das partículas de ciclone são semelhantes para os vários combustíveis usados. Porém, a quantidade de partículas com granulometrias semelhantes varia com o combustível gasificado, estando as diferenças apresentadas na Tabela VII. 2. Verifica-se de facto que o resíduo de ciclone proveniente da gasificação de carvão Puertollano, CP-rc, apresenta um diâmetro médio de partícula (D50) 50 % superior valor determinado no caso do resíduo de ciclone proveniente da gasificação de pinho, Pi-rc.

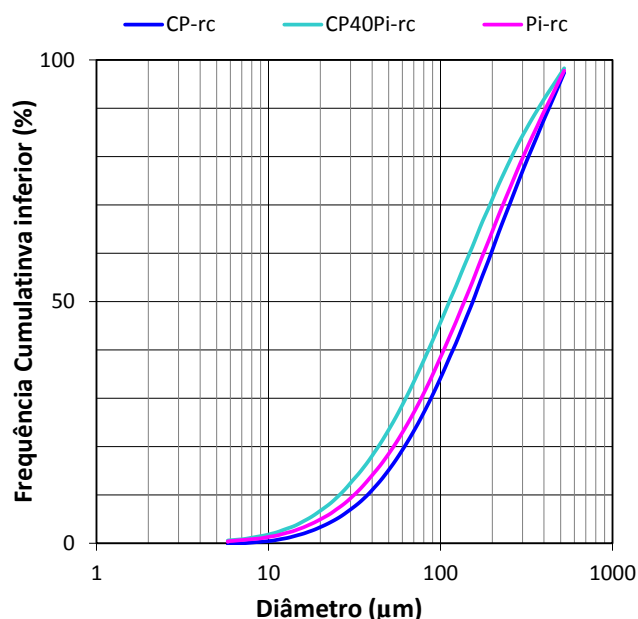


Figura VII. 2 Curvas cumulativas inferiores das partículas de RC referentes às diferentes composições combustível.

Tabela VII. 2 Diâmetros médios (D50) e percentis de 10 % e 90 % (D10 e D90) dos RC referentes às diferentes composições combustível gasificado.

Percentil	CP-rc	CP40Pi-rc	Pi-rc
D50 (μm)	153	112	100
D10 (μm)	37	26	20
D90 (μm)	425	370	298

VII.2.2 Análise imediata e elementar

A análise imediata das amostras em estudo envolveu a determinação do seu teor em cinzas, matéria volátil, humidade, C, H, N e S. A descrição detalhada dos procedimentos associados à determinação destes parâmetros encontra-se nos Anexos A.3 a A.7. Os resultados obtidos (Tabela VII. 3) mostram que ambos os tipos de resíduos apresentam elevados conteúdos em matéria volátil (entre 18-24 % e 8-13 % para, respetivamente, RL e RC). No que respeita ao conteúdo em cinza, destacam-se os resíduos de pinho, que apresentaram o valor mais baixo (entre 19 e 23 % para, respetivamente, o RL e o RC). Os

resíduos CP e CP40Pi apresentaram um conteúdo em cinza semelhante, sendo de 50 % no caso dos RL e de aproximadamente 60 % no caso dos RC.

Considerando os conteúdos de carbono presentes nas amostras, verifica-se que todas apresentam valores elevados, destacando-se os resíduos provenientes da gasificação do pinho, para os quais os conteúdos de carbono atingiram 71 e 75 % no caso, respetivamente, dos resíduos Pi-rl e Pi-rc. Os restantes resíduos apresentaram teores de carbono inferiores, compreendidos entre 31 e 36 % para CP-rc e CP-rl, e entre os 35 e os 40 % para o CP40Pi-rc e CP40Pi-rl. Os restantes elementos (H, N e S) apresentam-se em percentagens inferiores a 2 %.

Tabela VII. 3 Análise imediata (matéria volátil, cinzas e humidade) e elementar (C, H, N e S) dos resíduos de leito e de ciclone produzidos pela gasificação de Pi, CP40Pi e CP.

Parâmetro	Resíduos de leito			Resíduos de ciclone		
	Pi-rl	CP40Pi-rl	CP-rl	Pi-rc	CP40Pi-rc	CP-rc
<i>Análise imediata (% m/m)</i>						
Matéria Volátil	24	24	18	13	12	8
Cinza	23	50	50	19	60	67
Humidade	3	3	3	5	4	3
<i>Análise elementar (% m/m)</i>						
C	72	40	36	75	35	31
H	2,0	1,0	0,3	1,8	1,2	0,5
N	0,4	0,8	0,5	0,4	0,4	0,6
S	0,1	0,6	0,8	0,06	0,4	0,6

Considerando a valorização dos resíduos como precursores de carvões ativados, a presença de elevados conteúdos em carbono é um fator de elevada importância. Dos resíduos considerados neste estudo, os de pinho, para além de serem os mais ricos em carbono, apresentam igualmente conteúdos da mesma ordem de grandeza dos reportados na literatura para alguns precursores de carvões ativados comumente utilizados a nível industrial (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). Pelo contrário, no que respeita ao teor em cinza, verifica-se que o valor apresentado pelos resíduos da gasificação de pinho são mais elevados do que os valores presentes na literatura para precursores usualmente utilizados na produção de carvões ativados (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). Deste modo, este parâmetro deverá ser tido em consideração nos ensaios de valorização dos resíduos, na medida em que há referências bibliográficas (Rivera-Utrilla et al., 1996; Ehrburger et al., 1988) que referem o facto da presença das cinzas poder provocar o bloqueamento dos locais de adsorção (poros) diminuindo assim a eficiência de adsorção dos materiais.

VII.2.3 Composição Mineral

Para além do teor de cinza e carbono, para considerar a reutilização dos resíduos, é necessário conhecer a sua composição mineral. A avaliação da composição mineral dos resíduos envolveu a determinação do seu conteúdo em mercúrio, metais minoritários

(pesados) e maioritários (de matriz). Os procedimentos seguidos para a quantificação destes elementos encontram-se descritos nos Anexos A.8 a A.10. Os resultados da análise da composição mineral das amostras apresentam-se nas Figuras VII.3 e VII.4.

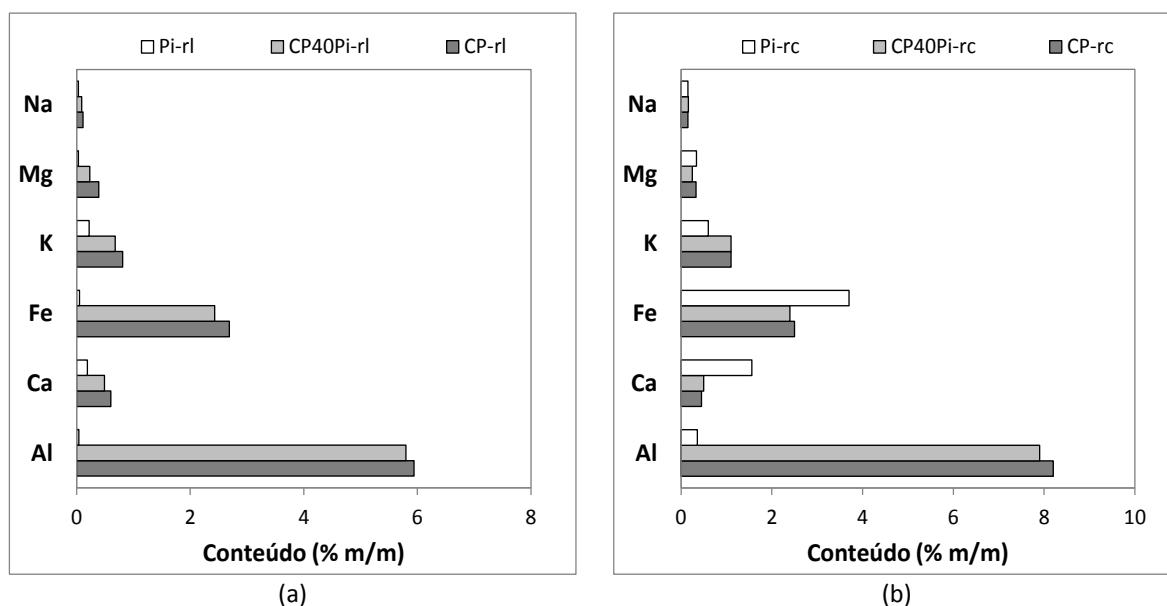


Figura VII. 3 Conteúdo em metais de matriz nos (a) resíduos de leite e (b) resíduos de ciclone. (Resultados de CP-rl e CP-rc apresentados em Galhetas *et al.* 2012)

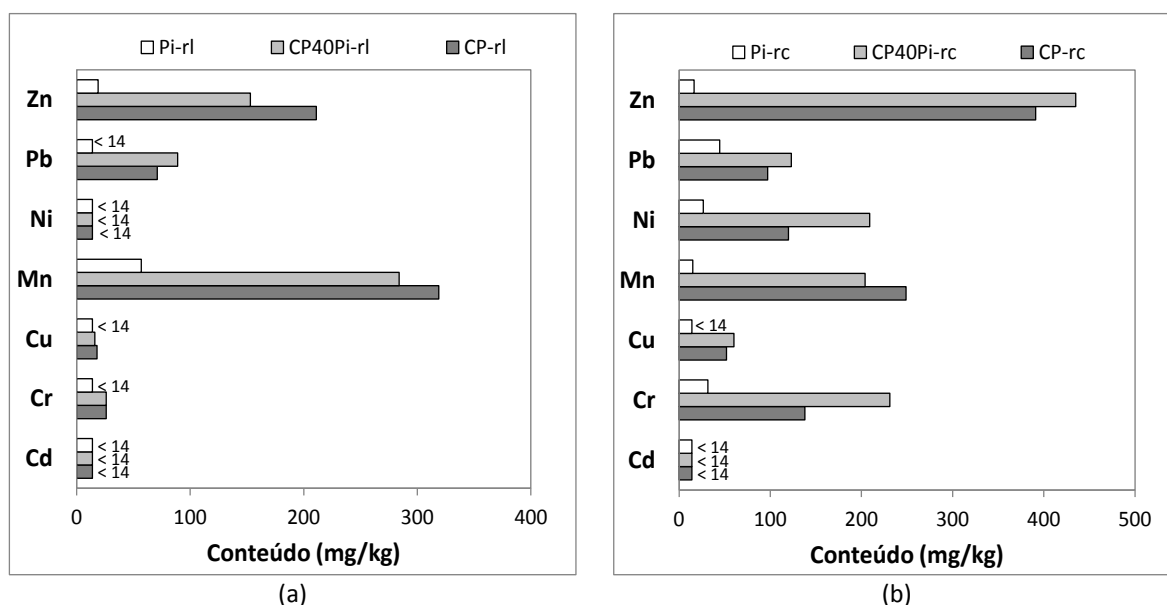


Figura VII. 4 Conteúdo em metais pesados nos (a) resíduos de leite e (b) resíduos de ciclone. (Resultados de CP-rl e CP-rc apresentados em Galhetas *et al.* 2012).

Considerando os resíduos de leite, verifica-se uma grande diferença na composição do resíduo Pi-rl comparativamente com o CP-rl e o CP40Pi-rl. Comparativamente com as restantes amostras, a composição da fração inorgânica do resíduo Pi-rl apresenta teores inferiores para todos os metais, sendo o Ca e o K os componentes maioritários (Figura VII. 3). No caso dos resíduos CP40Pi-rl e CP-rl os elementos predominantes são o Al e o Fe.

O conteúdo em metais pesados (Figura VII. 4) do resíduo Pi-rl é igualmente muito distinto dos valores apresentados pelas amostras CP-rl e CP40Pi-rl, verificando-se que no caso do Pi-rl apenas o Mn e o Zn se apresentam em teores superiores ao limite de quantificação do método (*i.e.* 14 mg kg⁻¹). Os outros dois resíduos apresentam-se bastante mais enriquecidos nestes componentes, apresentando igualmente teores razoáveis de Cr, Cu e Pb. A presença de Hg foi detetada na composição de todos os resíduos, porém em quantidades muito pequenas ou, como é o caso do resíduo Pi-rl, próximo do limite de quantificação do método (*i.e.* 0,003 mg kg⁻¹).

Ao contrário do sucedido para os resíduos de leite, nos resíduos de ciclone a amostra Pi-rc apresentou-se mais enriquecida em metais pesados. De facto, a amostra Pi-rc apresentou um conteúdo considerável de Fe e Ca e, no que respeita aos metais pesados, salientam-se os teores em Ni, Cr e Pb. Todos os restantes metais pesados foram detetados em quantidades superiores às verificadas para os resíduos de leite, o que se deve à volatilização dos metais e sua condensação nas partículas de menores dimensões (resíduos de ciclone), durante o processo de gasificação (Galhetas *et al.*, 2012).

Do ponto de vista da valorização dos resíduos como precursores de carvões ativados com vista ao uso como adsorventes de contaminantes aquosos, a avaliação da toxicidade dos resíduos mediante ensaios de lixiviação é um parâmetro importante a considerar, para avaliar a mobilidade de metais pesados para o meio ambiente. De facto, como se viu anteriormente, alguns resíduos considerados neste estudo apresentaram teores consideráveis de alguns metais minoritários, especialmente os resíduos removidos do ciclone do reator. A eventual libertação destes metais para o meio aquoso iria pois limitar a aplicação final dos materiais preparados a partir dos resíduos. Esta problemática foi considerada num estudo prévio realizado por Galhetas *et al.* (2012) tendo sido demonstrado que a mobilidade dos metais para o meio ambiente em ensaios de lixiviação a pH natural era reduzida.

Apesar do elevado teor em cinza apresentado por todos os resíduos, a sua reduzida toxicidade, associada aos elevados conteúdos em carbono, foram os principais fatores que levaram a considerar a utilização dos resíduos do processo de gasificação como precursores de carvões ativados, como uma possível metodologia de valorização.

Neste contexto, nos seguintes capítulos será apresentada a metodologia considerada para a produção dos carvões ativados, bem como as propriedades texturais dos materiais produzidos a partir dos resíduos de leite e de ciclone. As potencialidades dos carvões ativados como adsorventes de compostos farmacêuticos em fase aquosa, serão igualmente avaliadas.

Capítulo VIII

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE LEITO

No presente capítulo será apresentado o estudo de valorização dos resíduos de leito como precursores de carvões ativados e sua aplicação em fase líquida para remoção de paracetamol e cafeína em fase aquosa.

O estudo apresentado deu origem a uma publicação em revista internacional com arbitragem científica² e a diversas comunicações, nomeadamente: (ii) uma comunicação oral numa conferência internacional³ e (iii) várias comunicações em painel em conferências nacionais e internacionais^{4,5,6,7,8} (ver anexos C e D).

VIII.1 Tratamentos prévios

Como mostraram os resultados apresentados no capítulo anterior, os resíduos de leito têm um elevado conteúdo em cinza e matéria volátil (ver Tabela VII. 3). A influência destes dois componentes no desenvolvimento de porosidade dos carvões durante o processo de ativação foi avaliada mediante dois tratamentos prévios (desmineralização e tratamento térmico) efetuados a algumas amostras selecionadas. As amostras escolhidas foram o CP40Pi-rl e o Pi-rl, por serem aquelas cujo conteúdo em, respetivamente, cinza e matéria volátil era o mais elevado.

VIII.1.1 Desmineralização do resíduo carbonoso

A amostra selecionada para estudar o efeito do teor de cinza na produção de carvões ativados foi o resíduo CP40Pi-rl (conteúdo em cinza de 50 %, Tabela VII. 3), por ser um dos casos onde a fração mineral correspondia a uma percentagem muito elevada (50 %).

² Galhetas M., Mestre A.S., Pinto M.L., Gulyurtlu I., Lopes H. e Carvalho A.P., 2014. Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 433, 94-103.

³ Galhetas M., Mestre A.S., Pinto M.L., Gulyurtlu I., Lopes H., Carvalho A.P. e 2014, Coal and pine gasification chars as precursors of porous carbons: acetaminophen and caffeine adsorption. Apresentação oral na XXXIX Reunión Ibérica de Adsorción, 14-17 Setembro, Baeza, Espanha.

⁴ Galhetas M., Mestre A.S., Gulyurtlu I., Lopes H. e Carvalho A.P., 2014. Solid residues produced from pine gasification as precursors of activated carbons for catalysts supports. Apresentação em painel na 10ª Conferência de Química Inorgânica da SPQ, 11-12 de Abril, Costa da Caparica, Portugal.

⁵ Galhetas M., Lopes H. e Carvalho A.P., 2013. Influence of volatiles on the production of activated carbons from pine gasification chars. Apresentação em painel na XII Reunión del Grupo Español del Carbón, 20-23 de Outubro, Madrid, Espanha.

⁶ Galhetas M., Mestre A.S., Gulyurtlu I., Lopes H. e Carvalho A.P., 2012. Chemical activation of chars produced by biomass (pine) gasification. Apresentação em painel na XXXVII Reunión Ibérica de Adsorción, 12-14 de Setembro, Sevilha, Espanha.

⁷ Galhetas M., Mestre A.S., Gulyurtlu I., Lopes H. e Carvalho A.P., 2012. Chemical activation of char residues produced by co-gasification of coal and pine. Apresentação em painel na Carbon 2012 – The Annual World Conference on Carbon, 17-22 de Junho, Cracóvia, Polónia.

⁸ Galhetas M., Mestre A.S., Gulyurtlu I., Lopes H. e Carvalho A.P., 2011. Valorization of char residues produced by co-gasification of coal and pine by chemical activation with K₂CO₃. Apresentação em painel na XI Reunión del Grupo Español del Carbón, 23-26 de Outubro, Badajoz, Espanha.

Os tratamentos foram realizados seguindo o procedimento adotado por Rychlicki *et al.* (1999) e consistiu na digestão da fração inorgânica com três ácidos concentrados: HCl (Panreac, 37 %), H₂SO₄ (Panreac, 98 %) e HF (Panreac, 48 %). O ataque ácido foi realizado em copos de teflon usando uma razão mássica de 1 g de resíduo / 5 mL de ácido, a 60 °C durante 6 h. O sólido restante após o tratamento ácido foi lavado exaustivamente com água destilada até a solução sobrenadante apresentar um pH neutro. Após as lavagens, o resíduo desmineralizado foi seco a 100 °C durante uma noite.

A eficiência do processo de desmineralização foi avaliada pela determinação do teor em cinza das amostras tratadas. Os resultados obtidos demonstraram que a utilização de HF permitiu uma desmineralização quase completa, tendo-se conseguido a obtenção de uma amostra com um conteúdo em cinza inferior a 2 %, contrariamente à utilização de HCl ou H₂SO₄, cujas amostras produzidas apresentaram um conteúdo em cinza de, respetivamente, 35 e 40 %. Deste modo, a amostra selecionada para a produção de um carvão ativado foi a obtida após o tratamento com HF, que em seguida será designada por CP40Pi-rl-d. Na designação da amostra desmineralizada adicionou-se um “d”, para a distinguir do resíduo não desmineralizado.

VIII.1.2 Tratamento térmico

Visando promover o decréscimo dos elevados conteúdos em matéria volátil determinados, especialmente no caso do resíduo de leito proveniente da gasificação de pinho, foram preparadas duas amostras tratadas termicamente. Para tal, cerca de 1 g de resíduo Pi-rl foi aquecido (10 °C min⁻¹) a 800 e 900 °C durante 1 h, sob fluxo de N₂ (10 cm³ s⁻¹). A amostra foi colocada numa barquinha de cerâmica e os tratamentos foram efetuados num forno horizontal (Thermolyne, modelo 21100, ver descrição do forno na secção VIII.2.1). No final dos ensaios, a amostra tratada foi arrefecida sob fluxo de N₂ e caracterizada quanto à sua porosidade e conteúdo em matéria volátil.

A nomenclatura das amostras tratadas termicamente será dada de acordo com a seguinte expressão: *Pi-rl / Temperatura de tratamento (°C)*.

O desenvolvimento textural das amostras tratadas termicamente foi monitorizado pela obtenção de isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C. O procedimento experimental associado à realização destes ensaios encontra-se descrito no Anexo A.12. Os resultados de adsorção de N₂ (-196 °C) obtidos para o resíduo Pi-rl e as amostras tratadas termicamente apresentam-se na Figura VIII. 1, estando os dados experimentais detalhados nas Tabelas B.4 a B.6 do Anexo B.2.

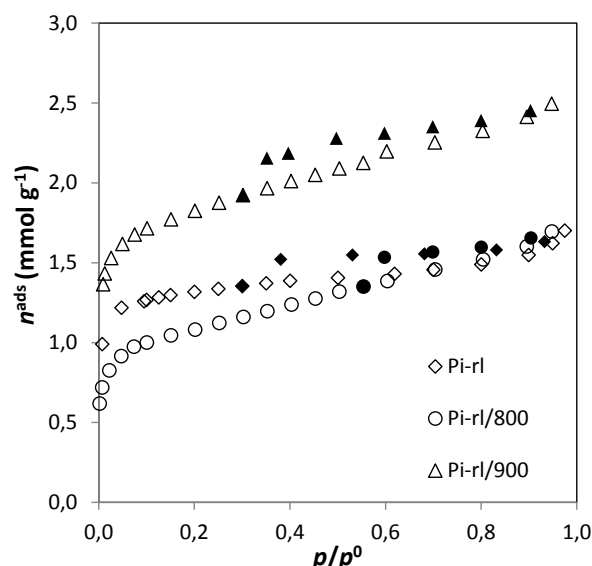


Figura VIII. 1 Isotérmicas de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o resíduo de Pi-rl e amostras tratadas termicamente: Pi-rl/800 e Pi-rl/900 (amostras tratadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h). Os símbolos fechados correspondem a pontos de desadsorção.

A análise da configuração das isotérmicas permite desde logo verificar que a realização dos tratamentos favoreceu o desenvolvimento da mesoporosidade, tanto a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ como a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. No que respeita ao desenvolvimento da estrutura microporosa das amostras, verifica-se que um decréscimo no caso da amostra submetida a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pelo contrário o tratamento a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, traduziu-se num aumento relativamente significativo da microporosidade.

Para ter alguma quantificação desta evolução da porosidade das amostras determinaram-se as áreas superficiais aparentes, A_{BET} , através da aplicação da equação BET às isotérmicas de adsorção de N_2 ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), na gama de $0,05 < p/p^0 < 0,15$ (Gregg e Sing, 1982). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura VIII. 2, demonstrando que o tratamento efetuado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, conduziu a um decréscimo de 18 pontos percentuais na A_{BET} , que aumentou 50 % quando o tratamento foi efetuado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta evolução é semelhante aos resultados obtidos por outros autores (Cagnon *et al.*, 2003; Pastor-Villegas e Durán-Valle, 2001; Guo e Lua, 1998), sendo interpretados como fenómenos de sinterização e contração das partículas de carbonizado que ocorrem a temperaturas elevadas. Estes processos promovem o realinhamento da estrutura das partículas, levando ao estreitamento de alguns poros.

Os resultados relativos à determinação da matéria volátil (MV) estão também apresentados na Figura VIII. 2 mostrando que, ao contrário do que seria expectável, não houve uma redução significativa do conteúdo em matéria volátil, mesmo no caso em que o resíduo foi tratado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, *i.e.* temperatura à qual o conteúdo em matéria volátil é determinado. Uma possível explicação para este resultado deve-se ao facto do tratamento térmico ter sido

efetuado numa quantidade de amostra consideravelmente maior do que a utilizada na determinação do conteúdo em matéria volátil (1 g vs 100 mg). Uma vez que esta elevada quantidade de amostra se encontrava a encher uma barquinha com 1,5 cm de altura, pode admitir-se que apenas a matéria volátil presente na parte superior (que contacta efetivamente com o gás de arraste, N_2) é libertada. Considerando que o decréscimo de matéria volátil em consequência do tratamento a 900 °C, foi de apenas 3 %, pode admitir-se que no seio da amostra deve ocorrer um processo mais complexo, não levando a uma desvolatilização efetiva da amostra. A utilização de uma montagem experimental diferente (como um reator de leito fluidizado), poderia permitir a obtenção de uma amostra desvolatilizada. Tal não foi, contudo, considerado pois como se verá mais adiante, o uso do resíduo Pi-rl tal como foi produzido, permitiu a obtenção de carvões ativados com porosidade muito desenvolvida. Por outro lado, verificou-se também que a presença de matéria volátil não impossibilitou o uso dos materiais como adsorventes de poluentes. Apesar dos resultados obtidos, a amostra tratada a 900 °C (designada em seguida por Pi-t) foi escolhida para estudar a influência de um tratamento térmico prévio no desenvolvimento de porosidade durante a produção de carvões ativados (ver secção VIII.2.2).

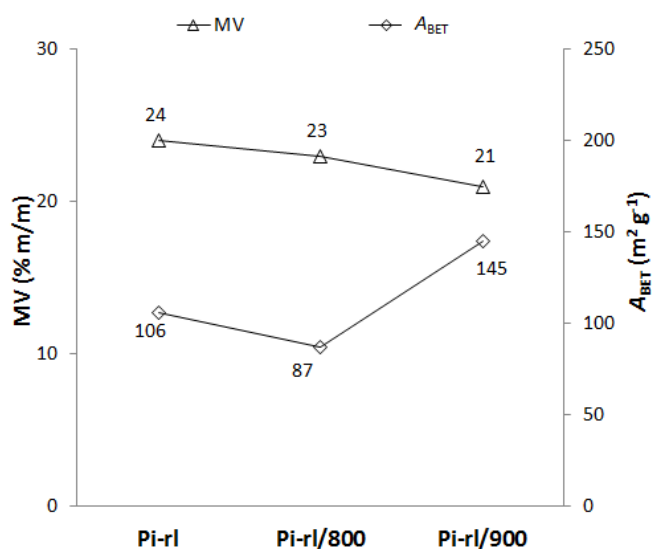


Figura VIII. 2 Valores de matéria volátil (MV) e de A_{BET} do resíduo de leite, Pi-rl, e das amostras tratadas termicamente: Pi-rl/800 e Pi-rl/900 (amostras tratadas a 800 °C e 900 °C durante 1 h).

VIII.2 Produção de carvões ativados a partir de resíduos de leite

VIII.2.1 Procedimento experimental

A ativação dos resíduos de leite foi considerada num forno tubular Thermolyne (modelo 21100) com um controlador da Eurotherm 2116, e equipado com um tubo cerâmico, para as

carbonizações ou ativações em atmosfera de azoto e ao qual se adaptou um tubo de aço inox com 15 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro, o qual possui um orifício em cada uma das suas extremidades de modo a assegurar a entrada e saída de N_2 a um fluxo previamente calibrado. Na Figura VIII. 3 está apresentado o esquema da montagem experimental e o esquema do tubo de aço inox.

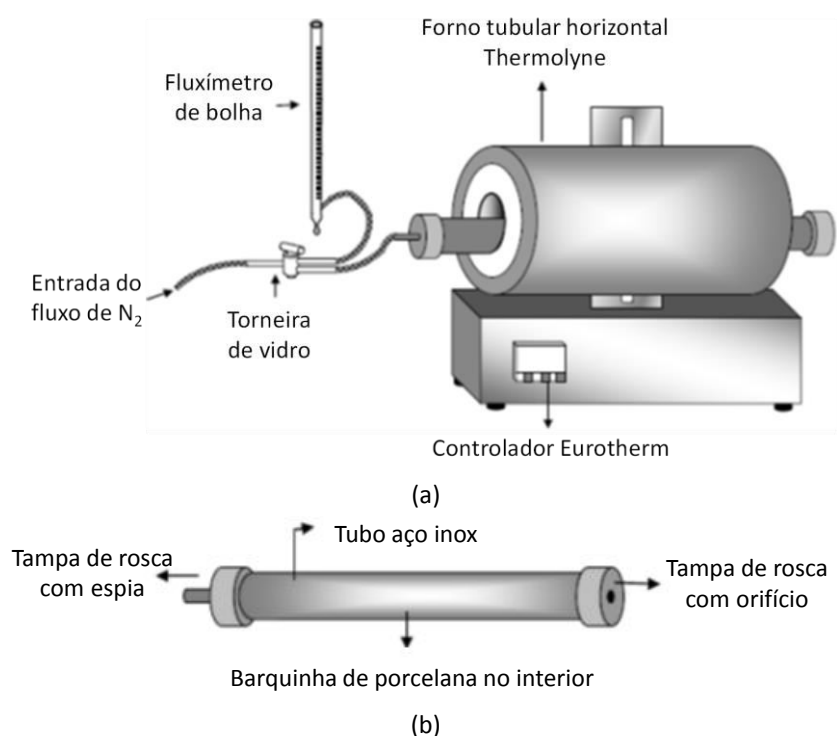


Figura VIII. 3 Esquema (a) da montagem experimental utilizada na ativação química dos resíduos carbonosos e (b) do tubo de aço inox utilizado como suporte das amostras a ativar no forno tubular.

A escolha do agente ativante baseou-se nos resultados obtidos nos estudos realizados anteriormente no grupo de investigação em que o presente trabalho foi desenvolvido (Mestre, 2011, 2010, 2009, 2007; Carvalho *et al.*, 2004, 2006). Foi assim escolhido como agente ativante o carbonato de potássio, que se caracteriza por permitir um elevado desenvolvimento da porosidade, não sendo tão corrosivo como, por exemplo, o hidróxido de potássio. O agente ativante escolhido é ainda menos prejudicial para o meio ambiente por comparação com outros utilizados em ativação química (ex.: $ZnCl_2$ ou H_3PO_4).

A impregnação dos resíduos com o K_2CO_3 (Aldrich, 99%) foi efetuada por mistura física num almofariz de ágata, nas proporções mássicas de 1:1 e 1:3 (resíduo: K_2CO_3). Após a impregnação dos resíduos com o agente ativante, a mistura foi colocada numa barquinha de porcelana no interior do tubo de aço inox previamente adaptado ao reator.

A ativação das amostras decorreu em atmosfera inerte, sob um fluxo de N_2 ($5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Para tal, a amostra foi introduzida no forno tubular à temperatura ambiente e aquecida, com

uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até à temperatura de ativação, $T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$ compreendida entre $700 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, a qual foi mantida durante um tempo, $t\text{ (h)}$, que variou entre 0,5 e 2 h. Após a ativação química, todas as amostras foram exaustivamente lavadas com água destilada fria, seguida de quente, até as águas de lavagem apresentarem pH neutro. No final das lavagens, as amostras foram secas em estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante uma noite.

A nomenclatura dos carvões ativados produzidos no laboratório será atribuída de acordo com a seguinte expressão:

Precursor / razão mássica precursor:K₂CO₃ / temperatura de ativação (°C) / tempo de ativação (h)

VIII.2.2 Caracterização textural

O processo de preparação das amostras foi monitorizado através da análise dos resultados obtidos pela adsorção de N₂ a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. O procedimento experimental associado à realização destes ensaios encontra-se descrito no Anexo A.12. Na Figura VIII. 4 apresentam-se os resultados representativos das isotérmicas de adsorção de N₂ ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) obtidas, estando os dados experimentais detalhados nas Tabelas B.7 a B.24 do Anexo B.2.

A análise da configuração das isotérmicas revela que as amostras apresentam uma estrutura microporosa bem desenvolvida, associada a alguma mesoporosidade, evidenciada pelo desvio positivo das curvas para valores de p/p^0 mais elevados. A estrutura mesoporosa é especialmente importante no caso das amostras CP-rl/1:3/800/1 e CP40Pi-rl/1:3/800/1, para as quais foram observadas isotérmicas do tipo I + IV (Sing *et al.*, 1985). Para as restantes amostras as curvas podem classificar-se como sendo isotérmicas do tipo I (Sing *et al.*, 1985).

As curvas apresentadas na Figura VIII. 4 (a) demonstram que o carvão ativado preparado a partir da amostra tratada termicamente (Pi-rl-t/1:3/800/2) tem uma capacidade de adsorção que é cerca de metade da apresentada pelo material produzido pelo resíduo de Pi-rl não tratado. Este resultado indica que a amostra tratada termicamente foi menos reativa durante o procedimento de ativação com o K₂CO₃, resultando num menor desenvolvimento de porosidade, associado a um elevado rendimento de preparação. De facto, o rendimento de preparação da amostra Pi-rl-t/1:3/800/2 foi 20 pontos percentuais superior ao da amostra Pi-rl/1:3/800/2 (ver Tabela VIII. 1).

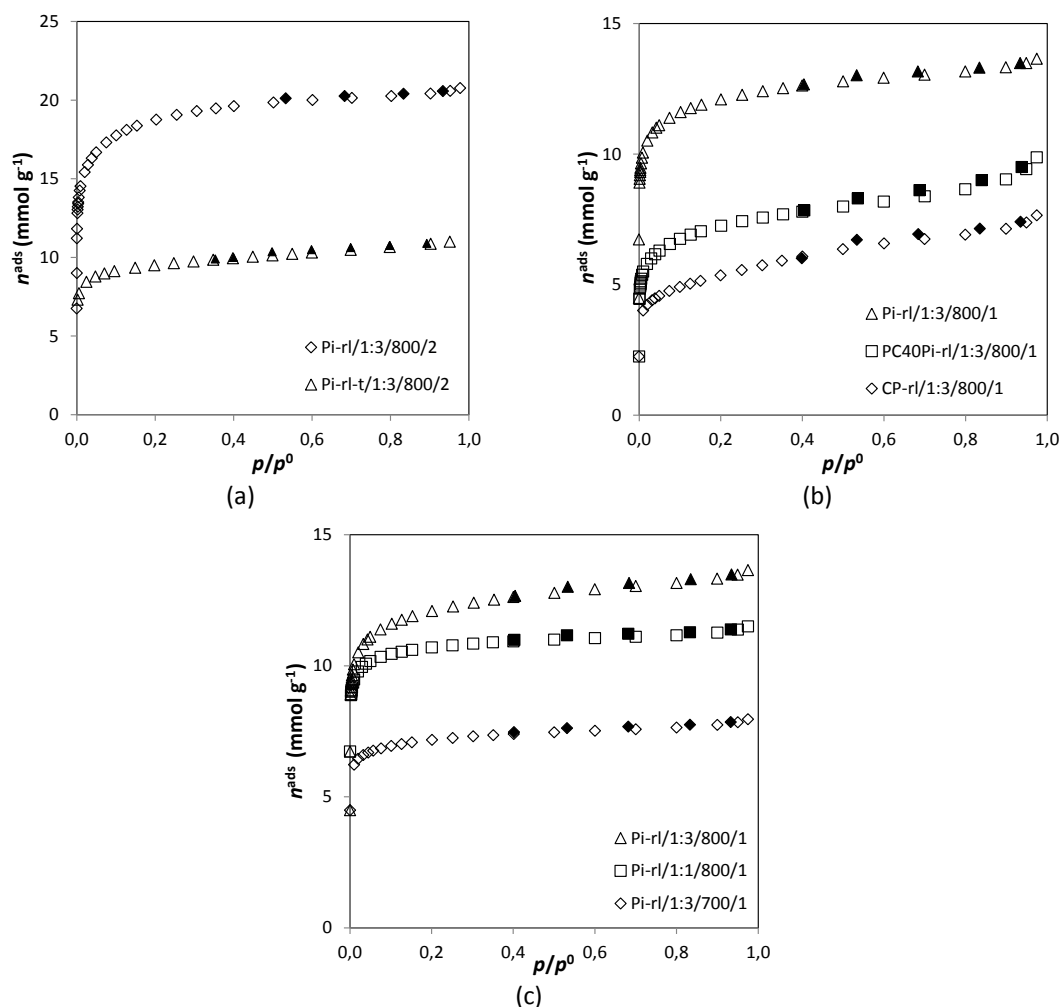


Figura VIII. 4 Isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C para os carvões preparados a partir de: (a) resíduo Pi-rl não tratado e tratado termicamente; (b) diferentes resíduos de leite como precursores e (c) resíduo Pi-rl. Os símbolos fechados representam pontos de desadsorção.

A influência da natureza dos resíduos de leite (Pi-rl, CP40Pi-rl e CP-rl) nas características dos carvões ativados pode ser avaliada pelas isotérmicas apresentadas na Figura VIII. 4 (b). Os resultados indicam que o resíduo Pi-rl conduziu à produção de uma amostra com uma capacidade de adsorção que é quase o dobro da apresentada pelo carvão preparado a partir do CP40Pi-rl. O resultado menos favorável foi obtido para o carvão proveniente da utilização do CP-rl.

O efeito da quantidade de K₂CO₃ e da temperatura de ativação no desenvolvimento de porosidade é ilustrado pelas isotérmicas dos vários carvões obtidos a partir do resíduo Pi-rl, que se apresentavam na Figura VIII. 4 (c). Os resultados mostram que a amostra obtida nas condições de tratamento mais severas (amostra Pi-rl/1:3/800/1) apresenta uma isotérmica cuja parte inicial é menos retangular que as restantes, o que indica um alargamento da distribuição de microporos devido ao aparecimento de poros mais largos. Resultados idênticos foram obtidos para as amostras CP-rl/1:3/800/1 e CP40Pi-rl/1:3/800/1.

Os parâmetros texturais foram estimados a partir dos dados de adsorção de N_2 (a $-196\text{ }^\circ\text{C}$), visando uma análise mais detalhada do efeito das diferentes condições experimentais nas características dos carvões ativados. Deste modo, à semelhança do referido anteriormente, estimaram-se as áreas superficiais aparentes, A_{BET} , pela aplicação da equação BET, na gama de $0,05 < p/p^0 < 0,15$ (Gregg e Sing, 1982). A microporosidade foi avaliada pela aplicação do método α_s , usando como referência a isotérmica reportada por Rodriguez-Reinoso *et al.* (1987). O volume total de microporos, $V_{\alpha \text{ total}}$, foi obtido por extrapolação da região das pressões relativas altas ($\alpha_s > 1$). O volume dos ultramicroporos ($\phi < 0,7 \text{ nm}$), $V_{\alpha \text{ ultra}}$, foi determinado pela interseção da região linear definida pelos pontos experimentais obtidos a $p/p^0 \geq 0,02$. O volume dos microporos mais largos, supermicroporos, $V_{\alpha \text{ super}}$, foi estimado pela diferença entre $V_{\alpha \text{ ultra}}$ e $V_{\alpha \text{ total}}$. O volume de mesoporos (V_{meso}) foi também determinado, por diferença entre o volume adsorvido a $p/p^0 = 0,975$ (volume total de poros) e $V_{\alpha \text{ total}}$. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela VIII. 1.

Como foi concluído pela análise da configuração das isotérmicas, a submissão do resíduo de leite Pi-rl a um tratamento térmico prévio teve um efeito negativo no desenvolvimento de porosidade. Os valores de A_{BET} e $V_{\alpha \text{ total}}$ da amostra Pi-rl-t/1:3/800/2 são, de facto, metade dos valores apresentados pela amostra Pi-rl/1:3/800/2. O tratamento térmico parece influenciar igualmente o desenvolvimento da microporosidade, na medida em que o carvão obtido a partir do resíduo tratado apresenta volumes semelhantes de microporos estreitos e largos ($V_{\alpha \text{ ultra}} \approx V_{\alpha \text{ super}}$), enquanto que no caso da amostra preparada usando o resíduo não tratado a microporosidade é essencialmente composta por microporos mais largos ($V_{\alpha \text{ super}} \gg V_{\alpha \text{ ultra}}$). Deste modo, pode concluir-se que não há nenhuma vantagem em fazer-se um tratamento térmico preliminar, não só porque se iria adicionar um passo experimental ao processo, associado a um maior consumo de energia, mas acima de tudo porque pela utilização do resíduo não tratado se conseguiu um maior desenvolvimento de porosidade.

Os parâmetros texturais das amostras CP40Pi-rl-d/1:3/700/1 e CP40Pi-rl/1:3/700/1 revelam o efeito positivo do tratamento de desmineralização. Com efeito, a ativação do resíduo desmineralizado resultou na produção de uma amostra com uma A_{BET} tripla da obtida para o carvão preparado a partir do resíduo não tratado. Este era um resultado expectável, devido ao elevado conteúdo em cinza do resíduo CP40Pi-rl, que causa um efeito de massa significativo, o qual é eliminado pelo tratamento de desmineralização. Apesar de permitir obter bons resultados, o tratamento de desmineralização não foi considerado na preparação de outros materiais, pois aumenta o número de passos experimentais e implica a utilização de ácidos concentrados, como é o caso do HF, e uma subsequente etapa de lavagem. O processo global tornar-se-ia assim mais dispendioso e menos amigo do ambiente.

Tabela VIII. 1 Parâmetros texturais, rendimento de preparação e valores de pH_{PZC} dos resíduos de leite e carvões ativados derivados dos resíduos de leite.

Amostra	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	Método α_s			Rendimento ^a (%)	pH_{PZC}
			$V_{\alpha total}$ ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{\alpha ultra}$ ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{\alpha super}$ ($cm^3 g^{-1}$)		
Pi-rl	101	0,02	0,04	0,03	0,01		7,3
Pi-rl/1:3/700/1	570	0,04	0,24	0,14	0,10	57	6,2
Pi-rl/1:3/800/1	967	0,07	0,41	0,11	0,30	43	5,9
Pi-rl/1:3/800/2	1509	0,08	0,66	0,09	0,57	35	6,0
Pi-rl-t/1:3/800/2	758	0,02	0,33	0,17	0,16	54 ^b	6,7
CP40Pi-rl	70	0,02	0,03	0,02	0,01		7,3
CP40Pi-rl/1:3/700/1	306	0,05	0,12	0,07	0,05	45	-
CP40Pi-rl/1:3/800/1	563	0,14	0,21	0,04	0,17	55	-
CP40Pi-rl-d/1:3/700/1	911	0,07	0,40	0,00	0,40	16 ^b	-
CP-rl	105	0,02	0,04	0,02	0,02		7,3
CP-rl/1:3/700/1	133	0,03	0,05	0,03	0,02	28	-
CP-rl/1:3/800/1	417	0,08	0,19	0,04	0,15	43	-

^aRendimento (%) = $\frac{m_{CA}}{m_{Residuo}} \times 100$, onde m_{CA} é a massa de carvão obtida e, $m_{Residuo}$ é a massa de resíduo de que se partiu; ^b Considerou-se como amostra de partida o material obtido após o tratamento prévio.

Uma vez que foi concluído que, tanto o tratamento térmico como o de desmineralização não são importantes na preparação dos carvões ativados a partir de resíduos de gasificação removidos do leito do reator, o estudo prosseguiu usando apenas os resíduos de leite tal como foram produzidos.

As características do carvões obtidos usando os três resíduos de leite (Tabela VIII. 1) mostram que, sob condições experimentais idênticas, o maior desenvolvimento de porosidade é observado para os carvões produzidos a partir do resíduo de Pi-rl. Com efeito, comparando os valores de A_{BET} das amostras preparadas de acordo com as condições *resíduo/1:3/800/1*, demonstra-se claramente o benefício de se utilizar um resíduo proveniente de biomassa (pinho), uma vez que para a amostra de Pi-rl/1:3/800/1 se obteve um valor de A_{BET} de $967 m^2 g^{-1}$, que é mais do dobro do valor obtido para o carvão CP-rl/1:3/800/1, preparado a partir de um combustível fóssil.

Os resultados obtidos de acordo com o método α_s para as amostras *resíduo/1:3/700/1* e *resíduo/1:3/800/1* revelam a influência da temperatura no desenvolvimento da estrutura microporosa. Independentemente do precursor utilizado, ativações a 700 °C permitiram a produção de amostras com volumes semelhantes de microporos estreitos e largos ($V_{\alpha ultra} \approx V_{\alpha super}$), enquanto que calcinações a 800 °C promoveram o aumento do volume correspondente aos microporos mais largos ($V_{\alpha ultra} \ll V_{\alpha super}$).

O estudo mais detalhado do efeito dos diversos parâmetros experimentais no desenvolvimento da microporosidade foi efetuado utilizando o resíduo Pi-rl. Os resultados

obtidos apresentam-se na Tabela VIII. 2 e demonstram que, independentemente da quantidade de K_2CO_3 utilizada, o aumento da temperatura e duração da calcinação, promovem sempre um aumento do volume de microporos. Verifica-se porém que a quantidade de K_2CO_3 influencia o modo como a microporosidade se desenvolve. Assim, quando se usa uma razão de 1:1, a rede microporosa das amostras calcinadas até 800 °C é composta fundamentalmente por microporos mais estreitos ($V_{\alpha \text{ ultra}} > V_{\alpha \text{ super}}$). Pelo contrário, calcinações efetuadas a 900 °C, promoveram um aumento significativo do volume correspondente aos microporos mais largos ($V_{\alpha \text{ super}}$), juntamente com o desenvolvimento da estrutura mesoporosa. A utilização da razão 1:3 permitiu que esta modificação no desenvolvimento da porosidade comesse a ocorrer a 800 °C. É ainda de realçar que independentemente da quantidade de K_2CO_3 , as calcinações a 900 °C originaram sempre amostras com um volume muito pequeno de microporos mais estreitos, mas estruturas mesoporosas significativas.

Tabela VIII. 2 Parâmetros texturais, rendimento de preparação e valores de pH_{PZC} dos carvões ativados derivados do resíduo de leito produzido pela gasificação de pinho.

Amostra	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	Método α _s			Rendimento ^a (%)	pH _{PZC}
			V _{α total} (cm ³ g ⁻¹)	V _{α ultra} (cm ³ g ⁻¹)	V _{α super} (cm ³ g ⁻¹)		
Efeito da temperatura e quantidade de K ₂ CO ₃							
Pi-rl/1:1/700/1	488	0,02	0,19	0,12	0,07	74	7,3
Pi-rl/1:1/800/1	855	0,03	0,37	0,23	0,14	66	6,8
Pi-rl /1:1/900/1	916	0,10	0,39	0,06	0,33	55	7,1
Pi-rl /1:3/700/1	570	0,04	0,24	0,14	0,10	57	6,2
Pi-rl /1:3/800/1	967	0,07	0,41	0,11	0,30	43	5,9
Pi-rl /1:3/900/1	1578	0,25	0,68	0,01	0,67	22	7,3
Efeito do tempo de calcinação							
Pi-rl /1:1/800/0.5	797	0,05	0,34	0,17	0,17	41	6,3
Pi-rl /1:1/800/1	855	0,03	0,37	0,23	0,14	66	6,8
Pi-rl /1:1/800/2	945	0,06	0,40	0,18	0,22	50	6,3
Pi-rl /1:3/800/0.5	855	0,03	0,37	0,23	0,14	66	6,8
Pi-rl /1:3/800/1	967	0,07	0,41	0,11	0,30	43	5,9
Pi-rl /1:3/800/2	1509	0,08	0,66	0,09	0,57	35	6,0

^aRendimento (%) = $\frac{m_{CA}}{m_{Residuo}} \times 100$, onde m_{CA} é a massa de carvão obtida e, $m_{Residuo}$ é a massa de resíduo de que se partiu.

A transformação progressiva de microporos mais estreitos em porosidade mais larga, foi também observada para calcinações mais longas a 800 °C. Este fenómeno começou por ser observado após 2 h de calcinação quando se utilizou uma razão mássica de 1:1 e após 1 h no caso da razão mássica 1:3. O efeito das condições experimentais no desenvolvimento de microporosidade mais larga pode ser avaliado considerando a razão $V_{\alpha \text{ super}}/V_{\alpha \text{ ultra}}$, tendo-se obtido um valor de 6 para a amostra preparada nas condições experimentais mais severas (amostra Pi-rl/1:3/800/2).

O pH correspondente ao ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi avaliado de acordo com o procedimento experimental descrito no Anexo A.11, em todos os precursores considerados nesta tese, e nos carvões ativados derivados do resíduo de Pi-rl. Os resultados, apresentados nas Tabelas VIII.1 e VIII.2, mostram que os materiais apresentam superfícies ligeiramente acídicas ou neutras.

Sintetizando, pelos resultados anteriormente apresentados pode concluir-se que, dos três resíduos de leite testados, o resíduo obtido por gasificação de pinho (Pi-rl) é o mais indicado para ser usado como precursor de carvão ativado, na medida em que, com a metodologia adoptada, permite obter bons compromissos entre A_{BET} e rendimento de preparação: 945 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ - 50 % e 1500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ - 35 %. A utilização dos outros resíduos como precursores, particularmente o CP40Pi, permitiu também a obtenção de um carvão ativado com cerca de 50 % de rendimento de produção, mas com uma área superficial de 567 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ (amostra CP40Pi-rl/1:3/800/1). Foi igualmente provado que a realização de pré-tratamentos (térmico ou desmineralização) nem sempre contribui para a obtenção de amostras com um maior desenvolvimento de porosidade (como é o caso do tratamento térmico), pelo contrário, promove um incremento do número de etapas experimentais e, portanto, o aumento dos custos de produção de carvões ativados, tornando o processo global menos viável.

Uma vez que o resíduo Pi-rl permitiu a produção de materiais com um elevado desenvolvimento de porosidade, as amostras para serem ensaiadas como adsorventes em fase líquida foram seleccionadas entre os carvões preparados a partir deste precursor. Contudo, devido aos elevados teores de matéria volátil presente neste resíduo de leite foi necessário realizar alguns ensaios complementares para validar a seleção dos materiais.

A determinação do conteúdo em matéria volátil foi considerada em alguns carvões seleccionados. Os resultados apresentados na Figura VIII. 5 permitiram concluir que, para tratamentos a 800 °C, usando uma razão mássica de 1:3, o conteúdo de matéria volátil diminui apenas até 1 h de calcinação, apesar de tratamentos mais prolongados conduzirem a um aumento contínuo do volume de microporoso ($V_{\alpha \text{ total}}$). O teor de matéria volátil permanece contudo relativamente elevado e, assim, para verificar a viabilidade dos materiais para serem utilizados em processos em fase aquosa, foi essencial avaliar a mobilidade da fração orgânica

para a solução aquosa. Estes ensaios foram realizados, de acordo com o procedimento descrito no Anexo A.14, nas amostras seleccionadas para os ensaios em fase aquosa, i.e. nas amostras Pi-rl/1:1/800/2 e Pi-rl/1:3/800/2, na medida em que estes foram os carvões cuja relação entre o desenvolvimento de porosidade e rendimento de preparação foi a mais favorável. O conteúdo em carbono orgânico total (COT) presente em fase aquosa após 24 h de tempo de contacto, foi determinado de acordo com o procedimento descrito no Anexo A.14 e apresentou-se, em qualquer caso, inferior ao limite de quantificação do método ($1,0 \text{ mg dm}^{-3}$), validando a utilização das amostras para os ensaios em fase líquida.

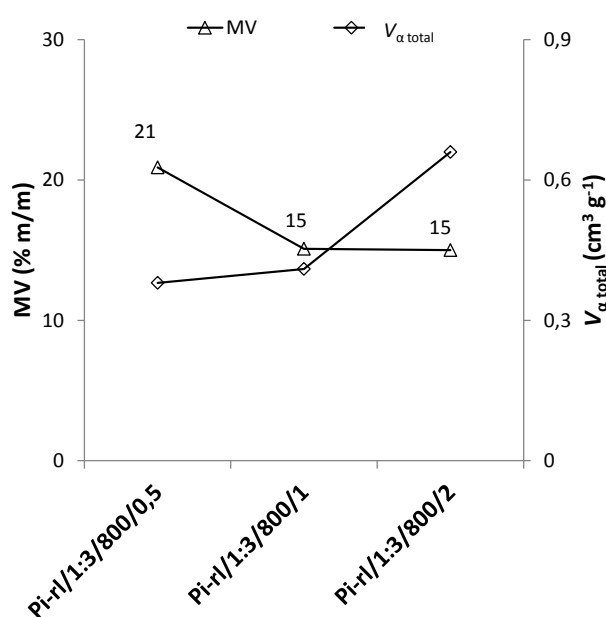


Figura VIII. 5 Relação entre o volume total de microporos e o conteúdo em matéria volátil dos carvões ativados obtidos pelo resíduo de leito Pi-rl ativado a 800°C durante 0,5 – 2 h, usando uma proporção mássica de resíduo: K_2CO_3 de 1:3.

VIII.3 Carvões derivados de resíduos de leito como adsorventes em fase aquosa

Nesta secção apresentam-se os resultados dos ensaios em fase líquida, onde os carvões derivados de resíduos de leito que apresentaram o maior desenvolvimento de porosidade, foram testados como adsorventes de paracetamol e cafeína. O desempenho dos carvões de laboratório, como adsorventes destes poluentes, foi comparado com o de dois carvões comerciais usualmente utilizados em processos de tratamento de águas. Os carvões comerciais utilizados foram o NS, fornecido pela Salmon e Cia (Norit), e o VP fornecido pela Quimitejo. Os resultados (cinéticos e de equilíbrio) obtidos foram interpretados à luz das propriedades químicas e texturais dos materiais adsorventes utilizados.

VIII.3.1 Adsorção de paracetamol e cafeína

A escolha do paracetamol (PARA), teve por base o facto de ser um dos analgésicos e anti-piréticos mais consumido a nível mundial, tal como referido na secção VI.4 do presente estudo. De acordo com as designações da IUPAC, o nome sistemático do paracetamol é N-(4-hidroxifenil)etanamida ($C_8H_9NO_2$; massa molecular de $151,15 \text{ g mol}^{-1}$; CAS number 103-90-2), tendo sido usado o reagente comercializado pela Aldrich (lote 535764-326; pureza $\geq 99 \%$).

À semelhança do paracetamol, a cafeína (CAF) é igualmente um composto largamente consumido a nível mundial, por estar presente em diversos tipos de bebidas (como o café, chá e refrigerantes). A cafeína é um estimulante, cuja designação de acordo com a IUPAC é 1,3,7-trimetil-1*H*-purino-2,6(3*H*,7*H*)-diona ($C_8H_{10}N_4O_2$; massa molecular de $194,19 \text{ g mol}^{-1}$; CAS number 58-08-2). A cafeína utilizada nos ensaios foi a comercializada pela Normapur (BDH – lote 08J300011; pureza analítica).

VIII.3.1.1 Procedimento experimental

Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando cerca de 6 mg de carvão ativado previamente seco, os quais foram misturados com 20 cm^3 de solução contendo o poluente em análise (120 mg dm^{-3}). Em cada um dos frascos de vidro foi introduzida uma barra magnética. Seguidamente, colocaram-se os frascos num banho a 30°C (controlador da Grant, modelo GD100) iniciando-se a contagem do tempo logo que a solução foi adicionada. Os ensaios foram realizados sob uma agitação de 700 rpm (numa placa de agitação de múltiplos pontos da Variomag Poly) e recolheram-se amostras entre 1 min e 24 h (considerado tempo de equilíbrio). As amostras recolhidas foram filtradas usando com filtros de nylon $0,45 \mu\text{m}$. A concentração residual do soluto foi determinada por espectrometria de UV-vis (espectrofotómetro de UV-vis da Genesis 10S), ao comprimento de onda máximo correspondente a cada um dos poluentes em análise, utilizando células de quartzo com um percurso ótico de 5 mm, e as remoções foram calculadas de acordo com a Equação VIII. 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} V \quad \text{Equação VIII. 1}$$

onde q_t é a quantidade (mg g^{-1}) de poluente adsorvido ao tempo t , C_0 é a concentração inicial (mg dm^{-3}) e C_t é a concentração ao tempo t (min), V é o volume (dm^3) de solução e W é a massa (g) de carvão seco.

Os ensaios de equilíbrio foram realizados a 30°C usando sempre a mesma quantidade de adsorvente (cerca de 6 mg) e variando os volumes ($10\text{-}20 \text{ cm}^3$) e a concentração ($120\text{-}480 \text{ mg dm}^{-3}$) da solução. As amostras foram colocadas em agitação durante um tempo

de equilíbrio correspondente a 5 h, o qual foi selecionado a partir dos resultados cinéticos. Após a agitação, as amostras foram filtradas e a concentração dos compostos em solução foi determinada com o procedimento descrito anteriormente. A quantidade adsorvida foi determinada através da Equação VIII. 1. Todos os ensaios de equilíbrio foram efetuados em triplicado.

Todas as soluções de paracetamol e cafeína utilizadas nos ensaios cinéticos e de equilíbrio foram preparadas com água ultra-pura obtida através de um sistema de purificação da Milli-Q. O pH das soluções não foi ajustado, apresentando valores de cerca de 5. A concentração residual dos poluentes nas soluções, foi determinada ao comprimento de onda máximo correspondente a cada um dos compostos, *i.e.* 243 nm e 273 nm para, respetivamente, o paracetamol e a cafeína.

VIII.3.1.2 Discussão de resultados

Atendendo ao conteúdo em cinza consideravelmente elevado da matéria-prima utilizada, antes de se proceder aos ensaios em fase líquida propriamente ditos, avaliou-se a possível influência da matéria mineral na adsorção de paracetamol e cafeína. Para tal, cerca de 6 mg de cinza, obtida após consumo total da matriz carbonácea das amostras Pi-rl/1:3/800/2 e Pi-rl/1:3/800/1 (conteúdo em cinza $\approx 40\%$), foram misturados com 20 cm³ de solução contendo o poluente em análise (120 mg dm⁻³). O procedimento seguido neste ensaio foi semelhante ao descrito anteriormente, tendo a solução sido recolhida ao fim de 24 h de agitação a 30 °C. Os resultados obtidos demonstraram que, mesmo após 24 h de tempo de contacto, nenhum composto farmacêutico foi removido da solução. Assim, apesar destes resultados não poderem ser diretamente comparados com o efeito da matéria mineral quando dispersa no seio da amostra, parecem indicar que, por si só, a cinza não apresenta uma contribuição significativa para o desempenho dos materiais como adsorventes.

Os dados experimentais correspondentes aos ensaios cinéticos encontram-se apresentados nas Tabelas B.37 a B.38 do Anexo B.3. As curvas cinéticas obtidas com os carvões produzidos em laboratório (Pi-rl/1:1/800/2 e Pi-rl/1:3/800/2) e carvões comerciais (NS e VP) estão apresentadas na Figura VIII. 6, revelando que os perfis cinéticos são semelhantes para todos os sistemas, *i.e.* observa-se um decréscimo acentuado da concentração dos compostos em solução nos primeiros 5 min de tempo de contacto. Em seguida o processo de adsorção continua mais lentamente até às 4h, tempo ao fim do qual o equilíbrio foi atingido, o que foi confirmado pelos resultados obtidos ao fim de 24 h de contacto.

Para qualquer um dos compostos, as eficiências de remoção obtidas pela utilização da amostra Pi-rl/1:3/800/2 superaram consideravelmente os resultados obtidos com os carvões comerciais, enquanto que os resultados da amostra Pi-rl/1:1/800/2 ficaram compreendidos entre os obtidos para os carvões NS e VP. Observa-se efetivamente, que nas condições

experimentais usadas, o carvão Pi-rl/1:3/800/2 promoveu uma remoção quase completa de cafeína (eficiência de remoção > 90 %).

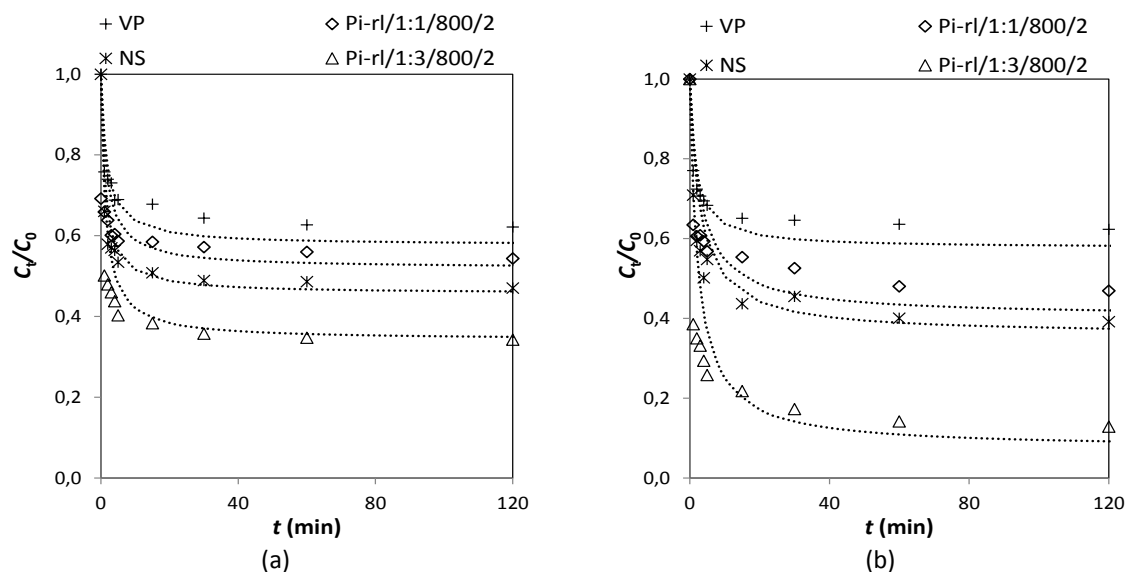


Figura VIII. 6 Resultados cinéticos de (a) paracetamol e (b) cafeína obtidos a 30 °C para os carvões produzidos pelo Pi-rl e carvões comerciais ($C_0 = 120 \text{ mg dm}^{-3}$, 6 mg de carvão para 20 cm^3 de solução). As linhas a pontilhado representam os ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira (Equação VI. 2) e pseudo-segunda ordem (Equação VI. 4) (Ho e McKay, 1999). Pelo ajuste dos resultados ao modelo de pseudo-primeira ordem obtiveram-se coeficientes de correlação muito desfavoráveis ($0,780 < R^2 < 0,924$). Os coeficientes de correlação obtidos pelos ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem foram melhores ($R^2 > 0,998$), revelando um melhor ajuste dos resultados a este modelo. Os ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem permitiram igualmente estimar quantidades adsorvidas ($q_{e,calc}$) semelhantes aos valores experimentais ($q_{e,exp}$), como se demonstra na Tabela VIII. 3.

Considerando a adsorção de paracetamol nos vários materiais ensaiados, verifica-se que o valor da velocidade inicial de adsorção (h) mais elevado é o apresentado pelo carvão Pi-rl/1:3/800/2. Atendendo aos valores deste parâmetro, as amostras podem ser ordenadas de acordo com a seguinte sequência: Pi-rl/1:3/800/2 > NS > Pi-rl/1:1/800/2 > VP, a qual coincide com a sequência do volume dos microporos mais largos ($V_{\alpha \text{ super}}$). Estes resultados parecem indicar que, em amostras com um elevado volume de supermicroporos, a difusão do paracetamol não é dependente da mesoporosidade. De facto, se a presença de mesoporos fosse o fator determinante para a velocidade de adsorção do paracetamol, então o processo mais rápido teria sido observado com o carvão NS, como demonstram os resultados apresentados na Tabela VIII. 4. Nesta tabela repetem-se alguns resultados já apresentados anteriormente para facilitar a leitura da discussão dos resultados.

Tabela VIII. 3 Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de paracetamol e cafeína nos carvões de laboratório e comerciais a 30 °C: $q_{e,calc}$ e $q_{e,exp}$ são as quantidades adsorvidas no equilíbrio dos compostos calculadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem e obtidas experimentalmente, respetivamente.

Amostra	$k_2 \times 10^{-4}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)
<i>Paracetamol</i>						
Pi-rl/1:1/800/2	30	0,999	112	1,7	192	192
Pi-rl/1:3/800/2	30	0,999	192	1,4	263	263
NS	40	0,999	179	1,7	217	225
VP	40	0,999	102	1,2	169	170
<i>Cafeína</i>						
Pi-rl/1:1/800/2	10	0,998	75	3,2	238	234
Pi-rl/1:3/800/2	10	0,999	156	2,4	370	362
NS	10	0,998	87	2,9	260	260
VP	20	0,999	52	2,9	149	148

Tabela VIII. 4 Parâmetros texturais e valores de pH_{PZC} das amostras usadas nos ensaios em fase líquida: materiais produzidos a partir dos resíduo de leite Pi-rl e carvões comerciais.

Amostra	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	Método α _s			pH _{PZC}
			V _{α total} (cm ³ g ⁻¹)	V _{α ultra} (cm ³ g ⁻¹)	V _{α super} (cm ³ g ⁻¹)	
Carvões produzidos no laboratório						
Pi-rl /1:1/800/2	945	0,06	0,40	0,18	0,22	6,3
Pi-rl /1:3/800/2	1509	0,08	0,66	0,09	0,57	6,0
Carvões comerciais						
NS	1045	0,31	0,40	0,02	0,38	8,4
VP	758	0,13	0,30	0,15	0,15	9,8

No caso da adsorção de cafeína, a evolução dos parâmetros cinéticos segue o mesmo padrão observado com os resultados de paracetamol, sugerindo que no caso desta molécula, o processo de difusão é igualmente dependente da presença de microporos mais largos.

Para interpretar estes resultados foi necessário obter as dimensões moleculares do paracetamol e da cafeína, de forma a ter a dimensão crítica das moléculas, *i.e.* no caso da adsorção em poros em forma de fenda, a dimensão correspondente à secção perpendicular ao comprimento das moléculas. Neste sentido, as dimensões do paracetamol e da cafeína foram estimadas por modelação molecular seguindo o procedimento descrito no Anexo A.15, encontrando-se os resultados apresentados na Figura VIII. 7.

De acordo com Nematollahi *et al.* (2009), a conformação do paracetamol presente em solução é fortemente dependente do pH do meio, formando-se um dímero ao pH de 5. Deste modo, para determinar qual ou quais as espécies de paracetamol presentes em solução, o pH das soluções foi monitorizado antes e depois dos ensaios. Uma vez que não se verificou alteração do pH das soluções, e que este se manteve sempre a cerca de 5, concluiu-se que a espécie de paracetamol predominante em solução será o dímero. Deste modo, no caso do

paracetamol para além das dimensões do monómero, estimaram-se também as do dímero, as quais se apresentam na Figura VIII. 7.

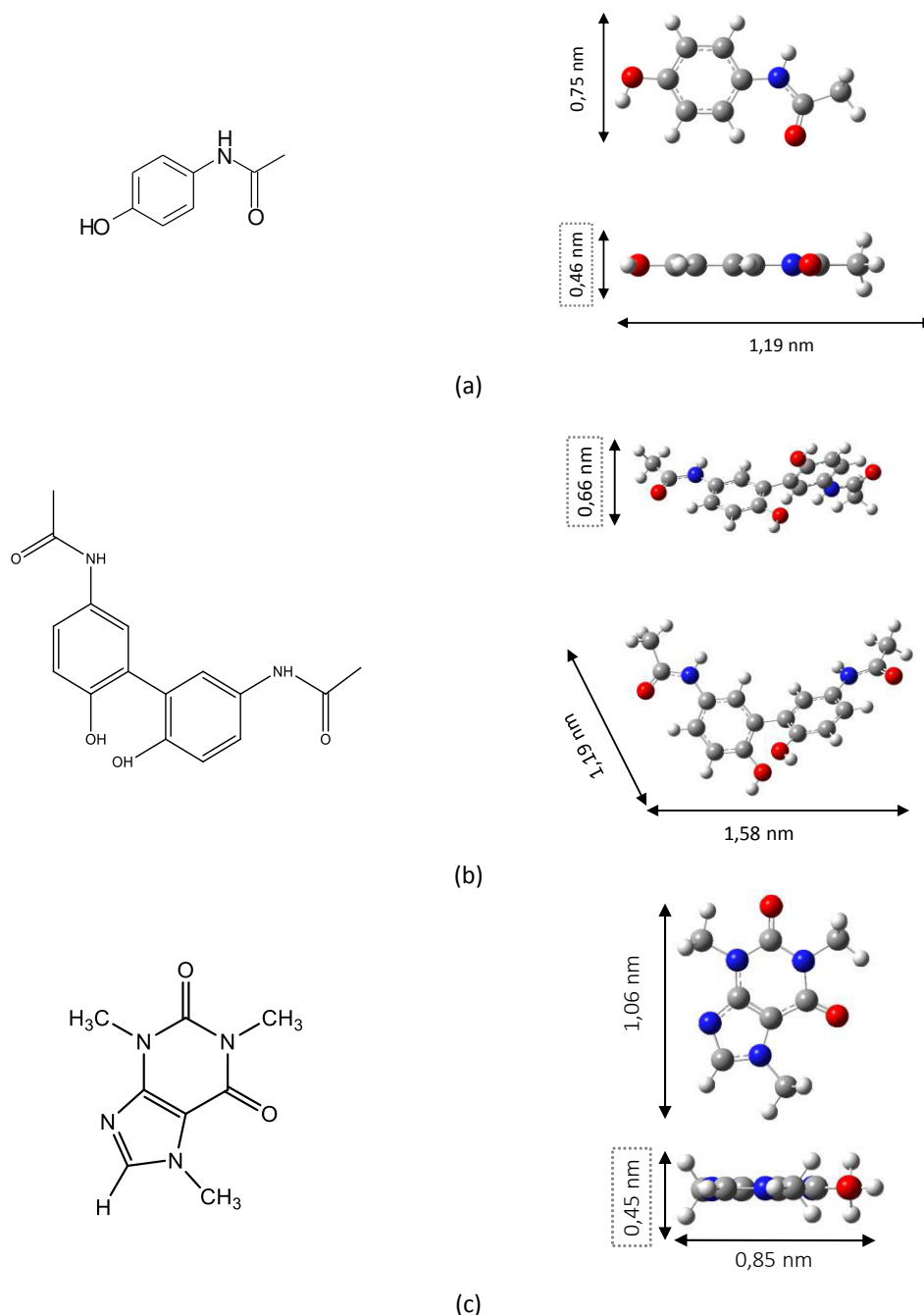


Figura VIII. 7 Dimensões moleculares de (a) monómero e (b) dímero de paracetamol e (c) cafeína. Elemento e cor pela qual é representado: oxigénio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento e hidrogénio a branco.

De acordo com os dados apresentados na Figura VIII. 7, verifica-se que a dimensão crítica do dímero de paracetamol é 0,66 nm e a da molécula de cafeína é 0,45 nm. Compreende-se assim que não é expectável que existam constrangimentos ao acesso das espécies aos microporos mais largos (largura superior a 0,7 nm), o que explica os resultados cinéticos obtidos. Deve ainda realçar-se que, como referido anteriormente, os ensaios foram efetuados ao pH de cerca de 5 e, nestas condições, o paracetamol e a cafeína estarão sob a sua forma neutra ($pK_{aPARA} = 9,71$, (Lorphensri *et al.*, 2007) para o paracetamol; $pK_{aCAF} = 8,3$ (Tagliari *et al.*,

2012) para a cafeína), assim não é esperado que haja aumento das dimensões moleculares das espécies devido a efeitos de solvatação.

Comparando agora os parâmetros cinéticos correspondentes à adsorção dos dois poluentes no mesmo carvão, verifica-se que no caso da cafeína, as velocidades iniciais são mais pequenas, apesar de para este composto se terem verificado quantidades adsorvidas superiores ao que se obteve com o paracetamol. Para compreender estes resultados é necessário considerar que o processo de adsorção é influenciado, entre outros parâmetros, pela solubilidade das moléculas que, sendo elevada, dificulta a afinidade da molécula para a superfície do carvão. Neste sentido, o processo de adsorção mais lento observado no caso da cafeína pode justificar-se pela sua elevada solubilidade (30 g dm^{-3} (Mestre *et al.*, 2012)) por comparação com a do paracetamol ($17,39 \text{ g dm}^{-3}$ (Granberg e Rarmuson, 1999)). Por outro lado, as elevadas remoções de cafeína verificadas parecem indicar um empacotamento mais eficiente desta molécula na rede microporosa das amostras, devido às suas dimensões serem bastante menores, comparativamente com as do dímero de paracetamol (ver Figura VIII. 7).

Relativamente aos ensaios de equilíbrio, os dados experimentais encontram-se detalhados nas Tabelas B.44 e B.45 do Anexo B.3 e as isotérmicas obtidas para ambos os compostos estão apresentadas na Figura VIII. 8. Uma breve análise destes resultados permite facilmente concluir que o comportamento das amostras é diferente para cada uma das moléculas. No caso do paracetamol (Figura VIII. 8 (a)), a capacidade de adsorção da amostra Pi-rl/1:3/800/2 é muito mais elevada do que a da amostra Pi-rl/1:1/800/2, cujo comportamento é bastante semelhante ao do carvão comercial NS. Entre todas as amostras, o carvão VP foi o que apresentou uma menor capacidade de adsorção. Os resultados obtidos para a adsorção de cafeína (Figura VIII. 8 (b)) mostram que ambos os carvões produzidos no laboratório apresentam capacidades de adsorção semelhantes e, consideravelmente mais elevadas do que as obtidas para os carvões comerciais que, são também semelhantes entre si. A análise da configuração das isotérmicas releva que, entre todos os sistemas, o *VP-cafeína* parece ser o que apresenta uma menor afinidade do composto para a superfície do material, na medida em que esta isotérmica é consideravelmente menos assintótica do que todas as restantes.

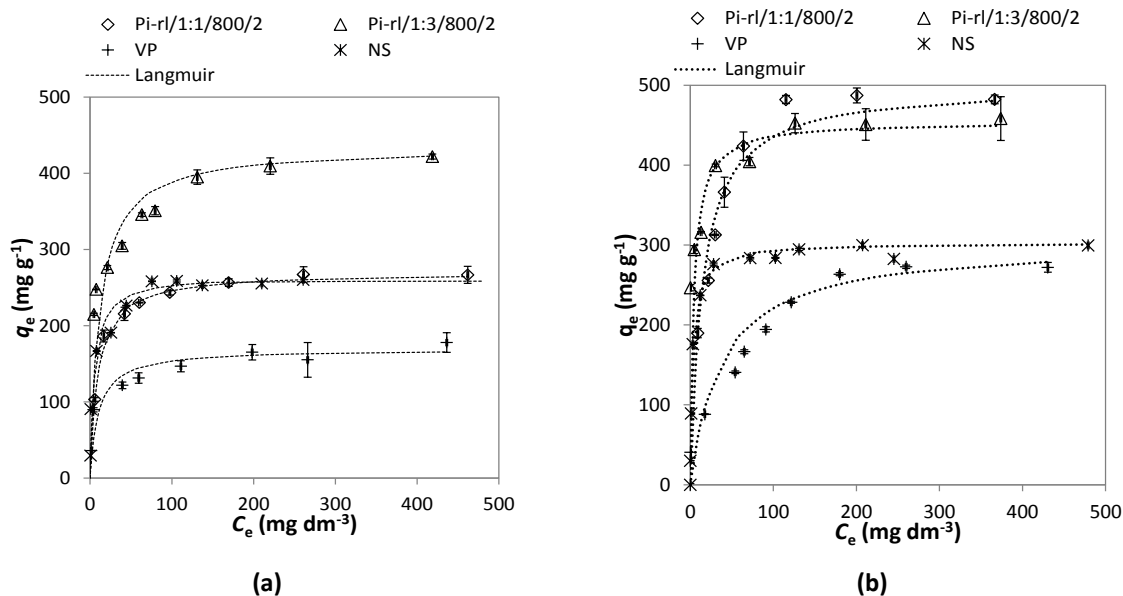


Figura VIII. 8 Isotérmicas de adsorção, obtidas a 30 °C após 5 h de tempo de contacto, de (a) paracetamol e (b) cafeína, para as amostras mencionadas. Os símbolos correspondem a pontos experimentais e, as linhas a ponteadas representam os ajustes à equação de Langmuir. As barras de erro estão incluídas.

Os resultados foram ajustados às formas lineares dos modelos de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906), Equações VI.7 e VI.9, respetivamente, estando os resultados obtidos apresentados na Tabela VIII. 5. A análise dos coeficientes de correlação (R^2) demonstra que, para ambos os compostos, todas as isotérmicas se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. Paralelamente aos ajustes efetuados, foi também realizada a análise não linear pelo teste qui-quadrado (χ^2) de acordo com o método proposto por Ho (2004^b). Os valores de χ^2 foram determinados com base na Equação VIII. 2:

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad \text{Equação VIII. 2}$$

onde q_e e $q_{e,m}$ são a quantidade de paracetamol e cafeína adsorvida no equilíbrio determinada experimentalmente e calculada a partir do modelo, respetivamente. A aplicação deste método de análise permite uma confrontação direta entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo, verificando-se pois que quanto menor for o valor do χ^2 , maior será a semelhança entre os valores e, portanto melhor o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Os valores de χ^2 determinados estão apresentados na Tabela VIII. 5 e corroboram a conclusão retirada com base nos valores de R^2 , isto é, o melhor ajuste dos resultados experimentais ao modelo de Langmuir. Com efeito, com exceção de dois casos, os valores de χ^2 correspondentes ao ajuste à equação de Langmuir são sempre muito menores que os obtidos pelo ajuste à equação de Freundlich. No caso da adsorção de paracetamol no carvão VP, obtiveram-se valores de χ^2 semelhantes para os dois modelos, mas ambos muito pequenos. Pelo contrário, considerando o processo de adsorção de cafeína, os valores χ^2

calculados para o carvão VP, embora também semelhantes, foram muito elevados. Assim, enquanto que no primeiro caso se pode admitir que ambos os modelos se ajustam favoravelmente aos dados experimentais, no segundo caso tem que se admitir que nenhum dos modelos apresenta um bom ajuste aos resultados. No entanto, considerando que o ajuste ao modelo de Langmuir se traduziu sempre em coeficientes de correlação superiores ($0,984 < R^2 < 0,999$) aos obtidos pelo ajuste à equação de Freundlich ($0,816 < R^2 < 0,975$), a interpretação dos resultados foi feita com base nos parâmetros correspondentes ao modelo de Langmuir.

Tabela VIII. 5 Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotérmicas de adsorção de paracetamol e cafeína nas amostras mencionadas, juntamente com os coeficientes de correlação, R^2 , e análise pelo teste qui-quadrado, χ^2 .

Amostra	Equação de Langmuir				Equação de Freundlich			
	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	R^2	χ^2	1/n	K_F^a	R^2	χ^2
<i>Paracetamol</i>								
Pi-rl/1:1/800/2	270,3	0,101	0,999	2,03	0,198	92,3	0,816	22,5
Pi-rl/1:3/800/2	434,8	0,084	0,999	3,18	0,155	175,6	0,975	3,91
NS	267,7	0,180	0,997	5,30	0,350	56,4	0,862	46,97
VP	169,5	0,097	0,993	4,22	0,239	46,0	0,868	5,95
<i>Cafeína</i>								
Pi-rl/1:1/800/2	500,0	0,068	0,998	6,76	0,264	122,6	0,869	39,3
Pi-rl/1:3/800/2	476,2	0,149	0,999	2,87	0,092	275,7	0,937	8,43
NS	296,3	0,389	0,999	2,03	0,215	115,9	0,844	28,45
VP	303,0	0,027	0,984	15,31	0,290	50,4	0,953	21,24

^a K_F em mg^{1-1/n} (dm³)^{1/n} g⁻¹

Considerando os valores da capacidade da monocamada obtidos para a adsorção de paracetamol, verifica-se que os carvões podem ser ordenados de acordo com a seguinte sequência: Pi-rl/1:3/800/2 >> Pi-rl/1:1/800/2 ≈ NS > VP. que é também a sequência apresentada pelo volume total de microporos ($V_{\alpha \text{ total}}$) das amostras. Relembrando as dimensões críticas da espécie de paracetamol predominante em solução, dímero (0,66 nm), seria esperado que a sequência dos valores da capacidade da monocamada fosse a mesma dos valores do volume de supermicroporos ($V_{\alpha \text{ super}}$) e, portanto a sequência seria: Pi-rl/1:3/800/2 > NS > Pi-rl/1:1/800/2 > VP. A coincidência entre as sequência dos valores da capacidade da monocamada com os do volume total de microporos ($V_{\alpha \text{ total}}$), parece sugerir que o dímero de paracetamol consegue aceder não só aos microporos mais largos (supermicroporos), como também a alguns microporos mais estreitos (ultramicroporos). No caso da cafeína e, ao contrário do que seria expectável, a capacidade de adsorção da monocamada apresenta uma evolução diferente: Pi-rl/1:3/800/2 ≈ Pi-rl/1:1/800/2 >> NS ≈ VP, *i.e.* ao contrário do que acontece no caso do paracetamol, os valores não seguem a sequência observada para os valores de $V_{\alpha \text{ total}}$.

Estes resultados podem estar relacionados com diferenças na microporosidade dos materiais. Para explorar esta hipótese, a microporosidade das amostras foi caracterizada por adsorção de CO_2 (como descrito no Anexo A.13) e, a partir dos dados das isotérmicas (Tabelas B.30 e B.31 do Anexo B.2) foram obtidas as distribuições de tamanhos de microporos, usando a metodologia desenvolvida por Pinto M. *et al.* (2010) e descrita no Anexo A.16. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura VIII. 9 revelando que os carvões produzidos no laboratório possuem distribuições monomodais, com máximos centrados a 0,78 nm, corroborando os resultados de adsorção de N_2 . De facto, como foi anteriormente discutido, especialmente no caso da amostra Pi-rl/1:3/800/2, a microporosidade é essencialmente constituída por microporos mais largos (ver Tabela VIII. 4). No caso dos carvões comerciais foram obtidas distribuições de tamanhos de microporos bimodais, com máximos na região de diâmetros de poros mais estreitos centrados a 0,61 e 0,70 nm para, respetivamente, VP e NS. Estes dois tipos diferentes de distribuições de microporos coincide com as diferenças observadas para o desempenho dos carvões na adsorção de cafeína. Os resultados parecem indicar que, a presença de distribuições monomodais (carvões obtidos a partir de Pi-rl) permite um empacotamento mais efetivo das moléculas de cafeína na microporosidade das amostras, conduzindo à obtenção de valores de q_m mais elevados do que os obtidos para as amostras cujas distribuições de microporos são bimodais (carvões comerciais), onde algum volume de microporos não ficará preenchido com o adsorvato.

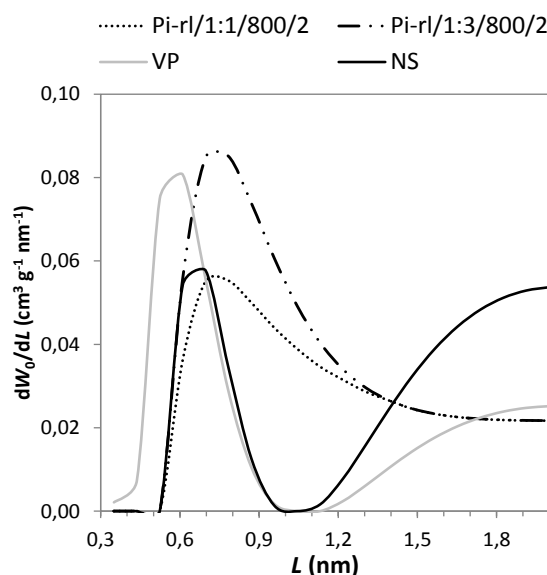


Figura VIII. 9 Distribuições de tamanhos de microporos para os carvões de Pi-rl e comerciais ensaiados em fase líquida.

No que se refere à afinidade dos dois compostos para a superfície dos carvões, os valores do parâmetro K_L mostram que, para ambos os casos, os valores mais elevados foram obtidos para o carvão NS. Para as restantes amostras, no caso da adsorção de paracetamol os valores de K_L obtidos para os carvões produzidos no laboratório são semelhantes ao verificado para o

carvão VP e, quase metade do valor apresentado pelo carvão NS. Considerando as distribuições de tamanho de microporos das amostras (Figura VIII. 9), verifica-se que a acessibilidade do dímero de paracetamol não apresenta constrangimentos estereoquímicos para aceder à microporosidade das amostras. Contudo, o máximo da distribuição de tamanho de microporos do carvão NS é o que se aproxima mais das dimensões críticas desta espécie (0,66 nm). Por esta razão, no sistema *NS-PARA*, as interações entre o adsorvato e os microporos será mais forte, justificando a maior afinidade do dímero de paracetamol para o carvão NS.

No caso da adsorção da cafeína, os valores de K_L observados para os carvões produzidos no laboratório são igualmente mais pequenos do que o valor obtido para o carvão NS, sendo esta diferença mais acentuada no caso da cafeína comparativamente com os resultados obtidos para a adsorção de paracetamol. Atendendo às dimensões críticas da cafeína (0,45 nm), o valor bastante mais elevado de K_L obtido para o carvão NS parece indicar que para além da textura, outro fator influencia o processo de adsorção. De facto, considerando que o pH_{PZC} dos carvões preparados a partir de Pi-rl e NS é, respetivamente, cerca de 6 e 9 (ver Tabela VIII. 4), pode admitir-se que ao pH a que decorrem os ensaios (≈ 5), a superfície do carvão NS apresentará uma maior densidade de cargas positivas, favorecendo as interações com a cafeína, que é uma base fraca com um elevado número de átomos de azoto com eletrões isolados.

VIII.3.1.3 Conclusões parciais

Os resultados obtidos neste capítulo permitiram provar as potencialidades dos resíduos de leite produzidos em sistemas de gasificação como precursores de carvões ativados, pela ativação química com K_2CO_3 . Nas condições experimentais utilizadas, o resíduo de leite provenientes da gasificação de biomassa (pinho) levou à preparação de carvões com um elevado desenvolvimento de porosidade, comparativamente com os materiais produzidos pelo resíduo obtido pela gasificação de carvão de Puertollano (combustível fóssil), ou da mistura de carvão com biomassa.

Apesar das características iniciais dos resíduos, no caso particular dos tratamentos térmicos, não se verificou um efeito significativo no desenvolvimento da porosidade dos carvões ativados. Por outro lado, o tratamento de desmineralização envolve a utilização de ácidos concentrados muito tóxicos, como é o caso do HF. Por esta razão, concluiu-se que a execução de tratamentos prévios (térmico e desmineralização) não é uma opção viável. As calcinações dos resíduos não tratados realizadas a 800 °C promoveram o desenvolvimento de uma estrutura microporosa constituída por um elevado volume de microporos largos, enquanto que a utilização de 900 °C levou à formação de uma estrutura mesoporosa. O

desenvolvimento de porosidade mais favorável foi conseguido com a amostra Pi-rl/1:3/900/1 (rendimento de preparação de 22 %) onde se atingiu uma A_{BET} de $1578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Os dois carvões obtidos a partir do resíduo de gasificação de pinho que foram ensaiados como adsorventes de paracetamol e cafeína em fase líquida (Pi-rl/1:1/800/2 e Pi-rc/1:3/800/2) mostraram um desempenho idêntico, ou mesmo melhor do que os carvões comerciais. A conjugação dos resultados dos ensaios cinéticos com os parâmetros texturais permitiu concluir que a velocidade do processo de adsorção, de qualquer um dos dois compostos ensaiados, é determinada pelo volume dos microporos mais largos. No que se refere ao mecanismo de adsorção de paracetamol os resultados (capacidade da monocamada e afinidade) foram interpretados pela relação entre as distribuições de tamanhos de microporos e as dimensões críticas do dímero, indicando que a existência de distribuições com o máximo perto da dimensão crítica do dímero é o fator que determina a afinidade da espécie para a superfície do carvão. O mecanismo de adsorção de cafeína apresentou algumas diferenças. Neste caso, a textura das amostras é o fator que determina a capacidade da monocamada, pois a existência de distribuições monomodais proporcionou um melhor empacotamento da molécula na porosidade das amostras. Por outro lado, a afinidade da molécula para a superfície dos carvões foi determinada pela química de superfície das amostras, na medida em que o carvão NS ($\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 10$) foi o que apresentou um resultado melhor.

Os resultados globais deste capítulo demonstram que é possível atribuir um valor acrescentado aos resíduos de leite produzidos pela gasificação de uma fonte de energia renovável, preparando materiais com características apropriadas para serem utilizados em tecnologias de remediação ambiental.

Capítulo IX

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CICLONE

Por comparação com os resíduos de leite, os de ciclone apresentam um tamanho de partícula muito inferior. Por esta razão, o campo de aplicação destes resíduos é bastante mais limitado do que o dos de leite, os quais podem inclusivamente ser aplicados como combustível em processos de conversão térmica (Galhetas *et al.*, 2012; Smolinski *et al.*, 2010; Haykiri-Acma *et al.*, 2007; Mermoud *et al.*, 2006; Klose and Wölki., 2005; Devi *et al.*, 2000; Tancredi *et al.*, 1996). A variabilidade do campo de aplicações destes dois resíduos, levou a que o estudo de valorização dos resíduos de ciclone que se apresenta neste capítulo seja, por comparação com o apresentado na valorização dos resíduos de leite, bastante mais aprofundado.

Deste modo, os resíduos de ciclone serão utilizados em quatro estudos distintos, nomeadamente: (i) adsorção de paracetamol em fase aquosa; (ii) estudo do efeito da temperatura no processo de adsorção de paracetamol; (iii) adsorção de iopamidol em fase aquosa; (iv) estudo de regeneração dos carvões ativados produzidos, após remoção de paracetamol (uma molécula pequena) e de iopamidol (uma molécula volumosa) em fase aquosa.

O trabalho apresentado no presente capítulo deu origem uma publicação numa revista internacional com arbitragem científica⁹ e a diversas comunicações, nomeadamente: (i) uma comunicação oral numa conferência internacional¹⁰ e (ii) duas comunicações em painel em conferências internacionais^{11,12} (ver Anexos C e D).

IX.1 Produção de carvões ativados a partir de resíduos de ciclone

De acordo com os resultados apresentados no capítulo anterior, o resíduo de leite que proporcionou a produção de carvões ativados com um maior desenvolvimento de porosidade foi o proveniente da gasificação de pinho. Deste modo, o estudo referente à valorização do resíduo de ciclone como precursor de carvões ativados centrou-se apenas no uso do resíduo produzido pela gasificação do pinho, Pi-rc.

⁹ Galhetas M., Mestre A.S., Pinto M.L., Gulyurtlu I., Lopes H. e Carvalho A.P., 2014. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. *Chemical Engineering Journal* 240, 344-351.

¹⁰ Galhetas M., Mestre A.S., Lopes H. e Carvalho A.P., 2013. Activated carbons prepared from fly-ash produced from pine gasification. Apresentação oral na Carbon 2013 – The Annual World Conference on Carbon, 14-19 de Julho, Rio de Janeiro, Brasil.

¹¹ Galhetas M., Mestre A.S., Gulyurtlu I., Lopes H. e Carvalho A.P., 2014. Solid residues produced from pine gasification as precursors of activated carbons for catalysts supports. Apresentação em painel na 10ª Conferência de Química Inorgânica da SPQ, 11-12 de Abril, Costa da Caparica, Portugal

¹² Galhetas M., Mestre A.S., Lopes M.H. e Carvalho A.P., 2013. Pine fly ash based carbons for iopamidol removal from aqueous phase. Apresentação em painel na XXXIV Reunión Bienal de la Sociedad Española de Química, 15-18 de Setembro, Santander, Espanha.

IX.1.1 Procedimento experimental

O procedimento seguido na produção de carvões ativados a partir de Pi-rc foi o considerado na produção de carvões ativados a partir dos resíduos de leite, e com base nos resultados anteriormente prepararam-se carvões derivados do resíduo Pi-rc por ativação química com K_2CO_3 utilizando uma proporção mássica de 1:1 e 1:3 (resíduo: K_2CO_3). Os tratamentos térmicos foram realizados a 800 e 900 °C durante 1h, na mesma montagem experimental utilizada na produção de carvões ativados a partir de resíduos de leite (ver secção VIII.2.1). À semelhança da nomenclatura adotada no capítulo anterior, as amostras serão designadas de acordo com a seguinte expressão:

Precursor / razão mássica precursor: K_2CO_3 / temperatura de ativação (°C) / tempo de ativação (h)

IX.1.2 Caracterização textural

Os carvões produzidos pelos resíduos de ciclone foram caracterizados por adsorção de N_2 a -196 °C, de acordo com o procedimento experimental descrito no Anexo A.12, estando os experimentais apresentados nas Tabelas B.25 a B. 29 do Anexo B.2.

As isotérmicas apresentadas na Figura IX. 1 demonstram que os carvões obtidos apresentam uma estrutura microporosa bem desenvolvida associada a alguma mesoporosidade, demonstrada pelo desvio positivo para valores de p/p^0 elevados. A mesoporosidade é especialmente importante na amostra Pi-rc/1:3/900/1, a qual apresenta uma isotérmica do tipo I + IV de acordo com a classificação da IUPAC (Sing *et al.*, 1985). Todas as restantes isotérmicas revelam a natureza essencialmente microporosa das amostras, *i.e.* são isotérmicas do tipo I.

A análise da configuração das isotérmicas na região de baixas pressões relativas, mostra que o aumento da temperatura e da quantidade de K_2CO_3 utilizada promovem o alargamento da distribuição de tamanho de microporos, devido à formação progressiva de microporos mais largos, que se traduz em isotérmicas com um carácter retangular progressivamente menos acentuado.

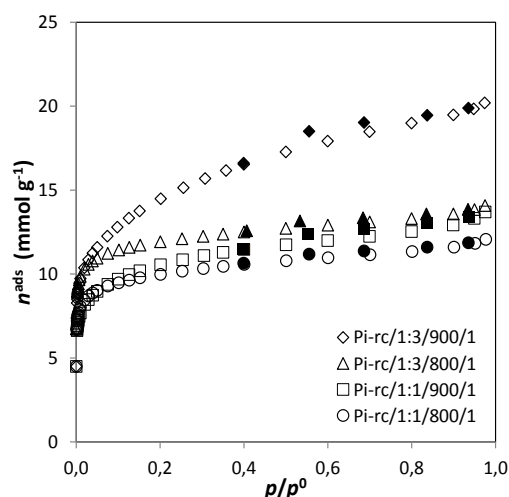


Figura IX. 1 Isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C para as amostras mencionadas. Os símbolos fechados representam pontos de desadsorção.

A partir dos dados de adsorção de N₂ estimaram-se os parâmetros texturais dos materiais de acordo com a metodologia seguida na secção VIII.2.2 do Capítulo VIII. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela IX. 1, juntamente com os dados correspondentes aos carvões comerciais utilizados nos ensaios em fase líquida para efeitos comparativos.

Os resultados da análise da microporosidade pelo método α_s revelam que as amostras produzidas a 800 °C apresentam ultra e supermicroporos e que, a utilização de uma quantidade mais elevada de K₂CO₃ conduz apenas ao aumento do volume correspondente aos ultramicroporos. Pelo contrário, ativações efetuadas a 900 °C levam à produção de materiais cuja microporosidade apresenta quase exclusivamente supermicroporos, em simultâneo com o desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa.

Estes resultados indicam a importância da temperatura de ativação no alargamento dos poros que, quando combinada com uma elevada quantidade de K₂CO₃, permite igualmente o desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa, a qual, no caso da amostra Pi-rc/1:3/900/1 constitui 37 % do volume total de poros. Estes resultados estão em concordância com os obtidos para a caracterização textural dos carvões obtidos a partir dos resíduos de leite, onde se comprovou igualmente a importância de uma elevada temperatura e quantidade de K₂CO₃ para a obtenção de amostras com uma distribuição larga de microporos associada a alguma mesoporosidade.

Tabela IX. 1 Parâmetros texturais, rendimento de preparação e valores de pH_{PZC} do resíduo de ciclone, carvões ativados derivados do resíduo de ciclone e carvões comerciais.

Amostra	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	Método α_s			Rendimento ^a (%)	pH _{PZC}
			V α total (cm ³ g ⁻¹)	V α ultra (cm ³ g ⁻¹)	V α super (cm ³ g ⁻¹)		
Precursor e carvões produzidos em laboratório							
Pi-rc	94	0,02	0,01	0,00	0,01	-	-
Pi-rc/1:1/800/1	799	0,08	0,34	0,13	0,21	56	6,9
Pi-rc/1:3/800/1	954	0,08	0,41	0,19	0,22	34	7,0
Pi-rc/1:1/900/1	850	0,13	0,35	0,03	0,32	24	7,3
Pi-rc/1:3/900/1	1171	0,26	0,45	0,02	0,43	25	7,4
Carvões comerciais							
NS	1045	0,31	0,40	0,02	0,38	-	8,4
VP	758	0,13	0,30	0,15	0,15	-	9,8

^aRendimento (%) = $\frac{m_{CA}}{m_{Resíduo}} \times 100$, onde m_{CA} é a massa de carvão obtida e, $m_{Resíduo}$ é a massa de resíduo de que se partiu.

A morfologia dos carvões ativados foi avaliada por microscopia eletrônica de varrimento (SEM, do acrônimo inglês para *Scanning Electron Microscopy*) associada a um sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS, do acrônimo inglês para *Energy-Dispersive System*), seguindo a metodologia descrita no Anexo A.17. As micrografias de SEM reproduzidas na Figura IX. 2 demonstram que as amostras apresentam alguma heterogeneidade, possuindo partículas de formato alongado e outras mais arredondadas, que parecem ser agregados de partículas mais pequenas.

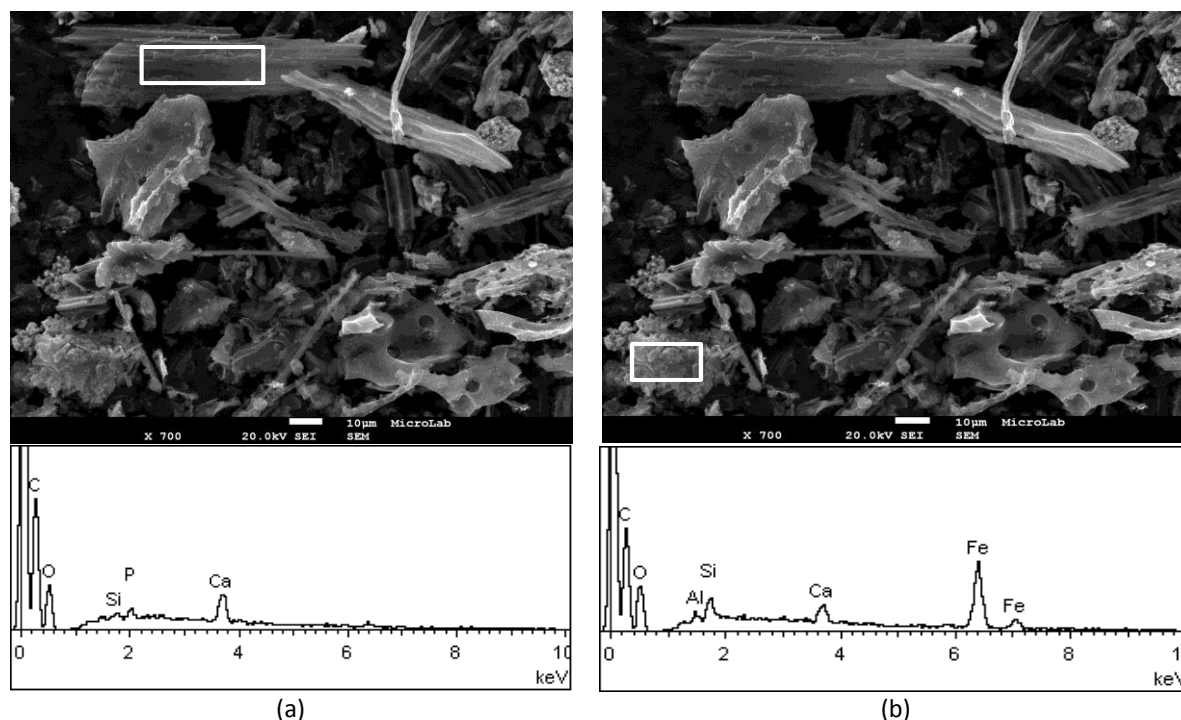


Figura IX. 2 Micrografia de SEM da amostra Pi-rc/1:1/900/1 e espectro de EDS obtido para a região indicada nas micrografias.

A análise por EDS, revelou, em todos os casos, a presença de C, O, Si e Ca. Com a exceção de uma análise (Figura IX. 2 (a)), a presença de ferro foi também sempre detetada, estando a sua presença associada às partículas mais arredondadas (Figura IX. 2 (b)). Este elemento não foi detetado quando se analisaram as partículas alongadas, o que indica que estas correspondem à fração da amostra rica em carbono que, como se pode concluir pela observação das imagens, retém a morfologia do pinho. As partículas arredondadas correspondem, certamente, à fração mineral das amostras. Algumas análises revelaram igualmente a presença de outros elementos, como o K, Mg e Ni (ver Anexo B.4), também identificados no precursor (ver Figuras VIII.3 e VIII.4).

A determinação do teor de cinza dos carvões ativados produzidos a partir resíduo Pi-rc revelou que as amostras apresentam uma fração mineral que corresponde a mais de 50 %. Este resultado não foi surpreendente, considerando o elevado conteúdo em cinza do precursor (ver Tabela VII. 3), e os resultados de SEM-EDS anteriormente apresentados. Para aprofundar a caracterização da fração mineral fez-se a sua caracterização por Difração de Raios-X (XRD do inglês *X-Ray powder Diffraction*), de acordo com a metodologia descrita no Anexo A.18.

Os difratogramas das cinzas das amostras Pi-rc/1:1/800/1 e Pi-rc/1:1/900/1 estão apresentados na Figura IX. 3. Os difratogramas foram analisados por comparação com os dados das fichas do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) e demonstram a presença de Fe, Ti, Ca, Mg e Pb, sob a forma de Fe_2O_3 (ICDD: 33-664), TiO_2 (ICDD: 5-490), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (ICDD: 36-426) e PbCO_3 (ICDD: 5-417).

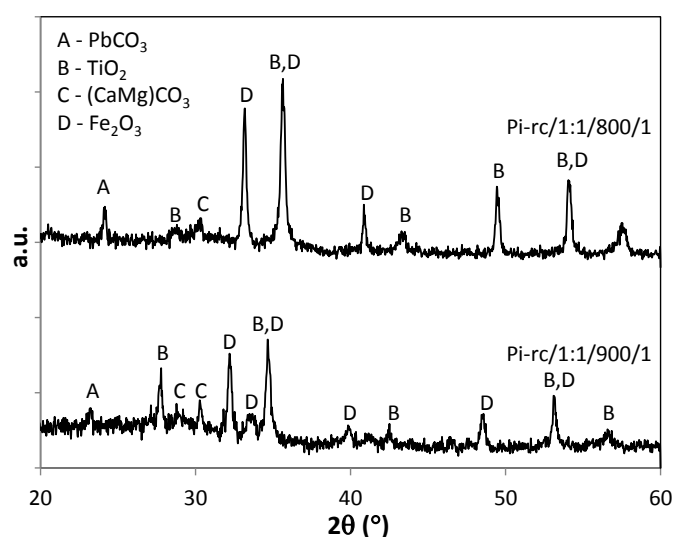


Figura IX. 3 Difração de raios-X das cinzas das amostras mencionadas.

Apesar dos elevados conteúdos de cinza presentes nos carvões ativados derivados de Pi-rc, a desmineralização do precursor não foi considerada pois como referido no capítulo

anterior, esta metodologia envolve a utilização de ácidos concentrados muito tóxicos como é o caso do HF, razão pela qual a sua realização foi considerada não viável.

Uma vez que o precursor utilizado neste capítulo (Pi-rc) apresentou uma fração mineral mais enriquecida em metais pesados comparativamente com o Pi-rl (ver Figura VII.4 do Capítulo VII), antes da aplicação efetiva dos carvões ativados como adsorventes em fase aquosa, avaliou-se a sua toxicidade ambiental, mediante a determinação da mobilidade de metais pesados para a fase aquosa. Os ensaios de lixiviação foram realizados de acordo com o procedimento descrito no Anexo A.14. Os conteúdos de metais pesados presentes nos lixiviados foram comparados com os presentes na Decisão do Conselho de Ministros 2003/33/CE, que regula a deposição de resíduos em aterro. Uma vez que a aplicação do método indicado na norma não permitiu a deteção de nenhum metal nos lixiviados, considerou-se a sua aplicação como adsorventes de compostos farmacêuticos em fase aquosa.

IX.2 Carvões derivados de resíduos de ciclone como adsorventes em fase aquosa

Como mencionado no início do presente capítulo, os carvões ativados produzidos pelo resíduo de ciclone originado pela gasificação de pinho foram considerados como materiais adsorventes de diversos poluentes emergentes em fase aquosa. À semelhança do sucedido nos estudos de valorização dos resíduos de leite (0), para efeitos comparativos, foram ensaiados em paralelo alguns carvões comerciais usualmente utilizados em processos de tratamento de água, nomeadamente: carvão NS, fornecido pela Salmon & Cia (Norit), e carvões VP e o CP, fornecidos pela Quimitejo.

Antes de se ensaiarem os carvões como adsorventes de paracetamol e iopamidol, e à semelhança do capítulo anterior, avaliou-se a influência do elevado conteúdo em cinzas presente nos materiais no processo de adsorção dos poluentes considerados, seguindo o procedimento descrito na secção VIII.3.1.1. Os resultados foram concordantes com os obtidos no capítulo da valorização dos resíduos de leite, permitindo concluir que apesar de não traduzirem efetivamente o efeito da matéria mineral quando dispersa no seio da amostra, parecem indicar que, por si só, a cinza não apresenta uma contribuição significativa para o desempenho dos materiais como adsorventes.

IX.2.1 Adsorção de paracetamol

As soluções de paracetamol foram preparadas com o composto do mesmo lote que foi usado no capítulo anterior.

IX.2.1.1 Procedimento experimental

Os ensaios de adsorção de paracetamol foram efetuados a 30 °C mediante estudos cinéticos e de equilíbrio, seguindo os procedimentos descritos na secção VIII.3.1.1 do Capítulo VIII. O tempo de equilíbrio foi selecionado com base nos resultados do estudo cinético, tendo correspondido a 5 h.

IX.2.1.2 Discussão de resultados

Os resultados experimentais relativos aos ensaios cinéticos de adsorção de paracetamol nos carvões ativados originados pelo resíduo Pi-rc, estão detalhados na Tabela B. 39 do Anexo B.3. Os perfis cinéticos (Figura IX. 4) demonstram que todos os materiais apresentam um comportamento semelhante, com um decréscimo da concentração de paracetamol em solução bastante acentuado nos primeiros 5 minutos. Após este período inicial, o decréscimo continua mais lentamente até se atingir o equilíbrio ao fim de 4 h de tempo de contacto, o que foi confirmado pelos resultados obtidos após 24 h de contacto. A análise dos perfis cinéticos revela igualmente que os materiais produzidos no laboratório têm um desempenho comparável com o apresentado pelos carvões comerciais NS e VP. De facto, as eficiências de remoção atingidas com os carvões derivados do resíduo de ciclone estão compreendidos entre os valores dos dois carvões comerciais testados, *i.e.* situam-se entre 35 % e 60 %.

Os resultados foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação VI. 2) (Ho e McKay, 1999), contudo, os coeficientes de correlação determinados apresentaram valores muito desfavoráveis ($0,872 < R^2 < 0,912$). Pelo contrário, a aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem (Equação VI. 4) (Ho e McKay, 1999), conduziu a bons ajustes dos resultados experimentais. Como apresentado na Tabela IX. 2, os coeficientes de correlação obtidos são superiores a 0,996 e as quantidades adsorvidas calculadas e experimentais ($q_{e,calc}$ e $q_{e,exp}$, respetivamente) são muito semelhantes.

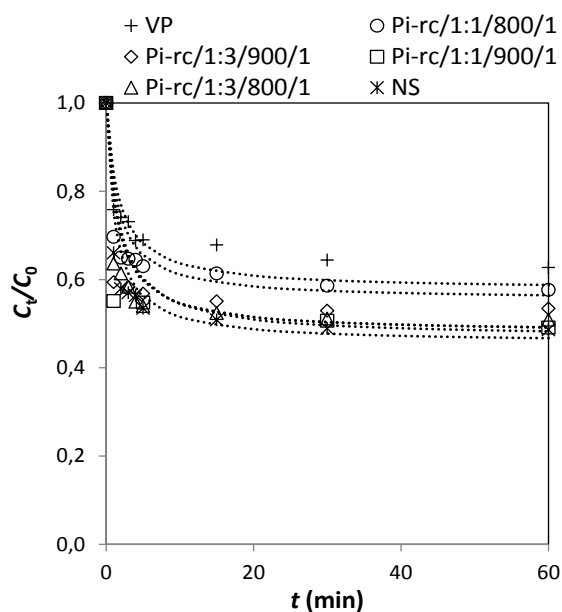


Figura IX. 4 Resultados cinéticos de adsorção de paracetamol a 30 °C para os carvões produzidos a partir de Pi-rc e carvões comerciais NS e VP ($C_0 = 120 \text{ mg dm}^{-3}$, 6 mg de carvão para 20 cm^3 de solução). As linhas a pontead representam os ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Tabela IX. 2 Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de paracetamol nos carvões preparados no laboratório e carvões comerciais a 30 °C: $q_{e, \text{calc}}$ e $q_{e, \text{exp}}$ são as quantidades adsorvidas no equilíbrio de paracetamol calculadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem e obtidas experimentalmente, respetivamente.

Amostra	R^2	$k_2 \times 10^{-4}$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)	$q_{e, \text{calc}}$ (mg g^{-1})	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g^{-1})
<i>Carvões derivados de Pi-rc</i>						
Pi-rc/1:1/800/1	0,999	38	120	1,5	179	180
Pi-rc/1:3/800/1	0,997	28	127	1,7	213	212
Pi-rc/1:1/900/1	0,996	33	154	1,4	217	222
Pi-rc/1:3/900/1	0,999	28	123	1,7	208	208
<i>Carvões comerciais</i>						
NS	0,999	40	179	1,2	217	225
VP	0,999	40	102	1,7	169	170

Os resultados apresentados na Tabela IX. 2 evidenciaram a semelhança de comportamento em fase líquida entre os carvões produzidos no laboratório e os carvões comerciais na adsorção de paracetamol pois, tanto a velocidade global de adsorção (k_2) como a inicial (h), obtidas para os carvões derivados de Pi-rc e carvões comerciais, foram semelhantes. Os resultados permitem igualmente verificar que, quando se utilizam carvões derivados do resíduo de ciclone Pi-rc, a velocidade do processo de adsorção não é determinada pela presença de uma estrutura mesoporosa desenvolvida, mas sim pela existência de uma rede microporosa constituída por microporos mais largos (supermicroporos), aos quais o dímero de paracetamol (dimensão crítica de 0,66 nm), espécie premodinante em solução nas condições de pH experimentais, poderá aceder sem constrangimentos. Estes resultados foram concordantes com os obtidos pela valorização do

resíduo de leite Pi-rl, onde se verificou que a presença de supermicroporos era, efetivamente, o fator determinante para a velocidade inicial do processo.

Considerando os valores de pH_{PZC} das amostras (ver Tabela IX. 1) nas condições em que se efetuaram os ensaios ($pH \approx 5$) a sua superfície estará neutra ou com carga positiva, e o paracetamol estará sob a forma neutra ($pK_a = 9,71$, (Lorphensri *et al.*, 2007)). Portanto, é esperado que o mecanismo de adsorção do paracetamol nas amostras seja semelhante em todos os casos, sendo as interações dominantes do tipo dispersivo.

Visando o conhecimento mais aprofundado do processo de adsorção de paracetamol nos carvões derivados do resíduo Pi-rc, foram realizados ensaios de equilíbrio para todos os carvões produzidos a partir do resíduo Pi-rc e para os dois carvões comerciais (NS e VP). Os dados experimentais encontram-se apresentados na Tabela B. 46 do Anexo B.3 e representados na Figura IX. 5. As isotérmicas apresentadas na Figura IX. 5 (a) e (b) mostram que, independentemente da temperatura de ativação utilizada, foram obtidas capacidades de adsorção da monocamada mais elevadas para os materiais produzidos com uma maior quantidade de agente ativante (proporção 1:3), verificando-se que o melhor resultado foi alcançado com o carvão Pi-rc/1:3/900/1. A análise da configuração das isotérmicas revela que as amostras tratadas a 900 °C originaram, tal como os carvões comerciais, curvas consideravelmente assintóticas. Estes resultados parecem assim indicar que o paracetamol apresenta uma afinidade maior para estas amostras do que para os materiais tratados a 800 °C.

A análise dos resultados de equilíbrio obtidos seguiu a metodologia utilizada no capítulo anterior, e portanto os resultados foram ajustados às formas lineares dos modelos de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906) (Equações VI.7 e VI.9, respetivamente), tendo sido também aplicado o teste χ^2 (Equação VIII. 2) de acordo com o modelo usado por Ho (2004^b). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela IX. 3 e, os valores mais baixos de χ^2 obtidos para os ajustes à equação de Langmuir indicam que, com exceção de um caso, os resultados experimentais apresentam um melhor ajuste a esta equação do que à equação de Freundlich. Com efeito, tal como se referiu anteriormente, no caso do carvão VP os valores de χ^2 não permitem uma distinção clara de qual o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais.

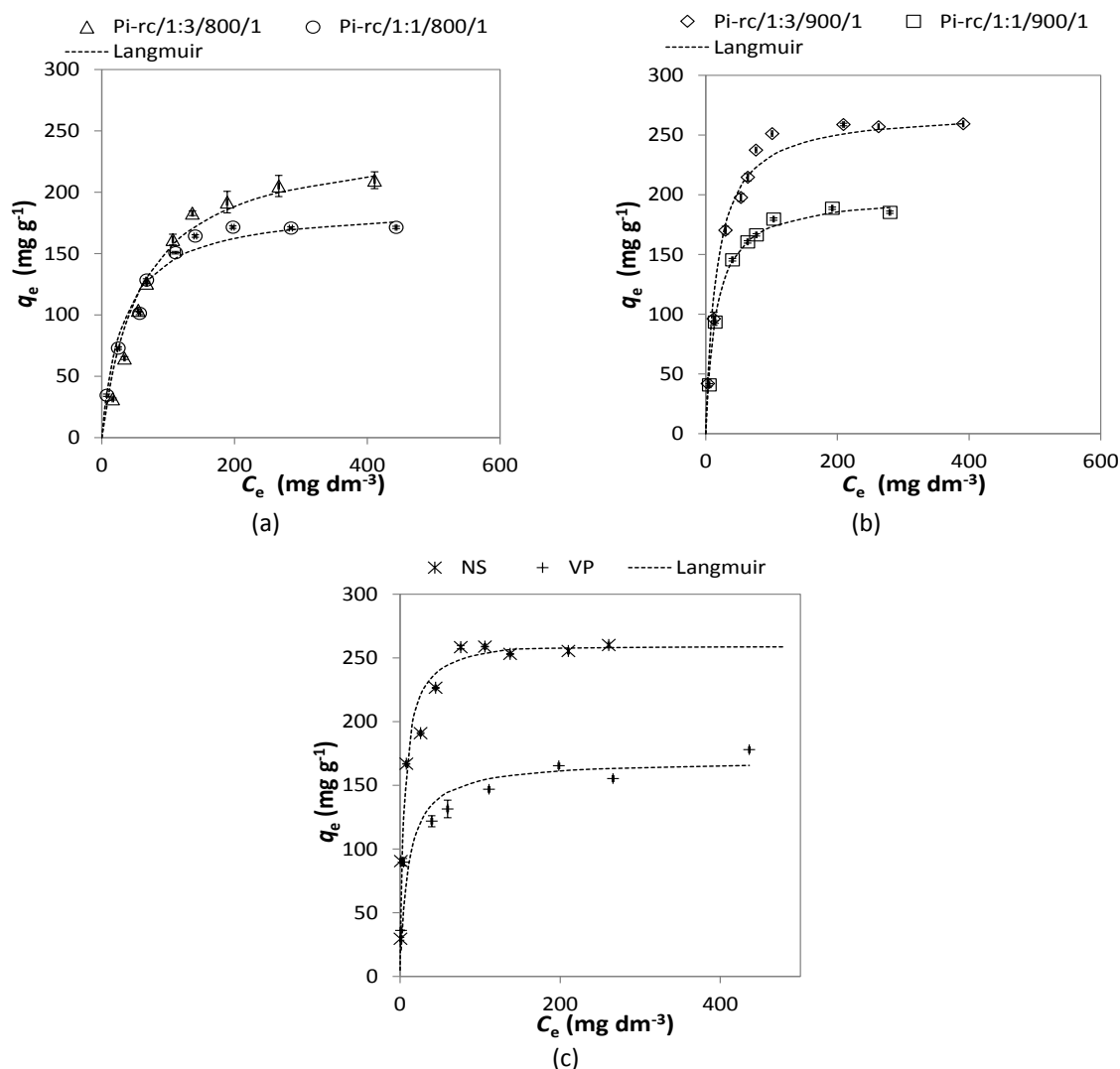


Figura IX. 5 Isotérmicas de adsorção de paracetamol a 30 °C nas amostras preparadas a (a) 800 °C e (b) 900 °C e nos (c) carvões comerciais. Os símbolos correspondem aos resultados experimentais e, as linhas a ponteeado representam os ajustes à equação de Langmuir. As barras de erro estão incluídas.

Tabela IX. 3 Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotérmicas de adsorção de paracetamol nas amostras mencionadas, juntamente com os coeficientes de correlação, R², e análise pelo teste qui-quadrado, χ².

Amostra	Equação de Langmuir				Equação de Freundlich			
	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	R ²	χ ²	1/n	K_F^a	R ²	χ ²
<i>Carvões derivados de Pi-rc</i>								
Pi-rc/1:1/800/1	188,7	0,030	0,995	5,54	0,407	19,0	0,903	29,84
Pi-rc/1:3/800/1	243,9	0,016	0,989	19,14	0,589	8,4	0,884	50,24
Pi-rc/1:1/900/1	200,0	0,064	0,998	2,35	0,369	30,2	0,855	33,67
Pi-rc/1:3/900/1	270,3	0,061	0,999	6,27	0,373	38,4	0,866	76,67
<i>Carvões comerciais</i>								
NS	267,7	0,180	0,997	5,30	0,350	56,4	0,862	46,97
VP	169,5	0,097	0,993	4,22	0,239	46,0	0,868	5,95

^aK_F em mg^{1-1/n} (dm³)^{1/n} g⁻¹

Considerando os valores da capacidade de adsorção da monocamada (Tabela IX. 3), as amostras podem ser ordenadas de acordo com a seguinte sequência: $Pi-rc/1:3/900/1 \approx NS > Pi-rc/1:3/800/1 > Pi-rc/1:1/900/1 > Pi-rc/1:1/800/1 > VP$. Os valores, revelam assim claramente as potencialidades dos carvões derivados de resíduos de ciclone provenientes da gasificação de pinho, como materiais adsorventes em processos em fase líquida, pelo menos para remover poluentes com características semelhantes às do paracetamol. Por outro lado constata-se que, como seria previsível atendendo aos resultados anteriormente apresentados, a capacidade de adsorção do paracetamol está diretamente relacionada com o volume total de microporos, $V_{\alpha \text{ total}}$ (ver Tabela IX. 1)., ou seja, estas amostras são mais um exemplo que prova a acessibilidade do dímero do paracetamol tanto aos microporos mais largos como a alguns microporos mais estreitos.

Os valores de K_L , apresentados na Tabela IX. 3, são bastante mais baixos no caso dos carvões produzidos no laboratório do que no caso dos carvões comerciais, indicando a fraca afinidade dos carvões produzidos a partir de $Pi-rl$ comparativamente com os carvões comerciais. A afinidade mais elevada foi verificada para o carvão NS.

A interpretação destes resultados implicou a obtenção das distribuições de tamanho de microporos a partir das isotérmicas de adsorção de CO_2 (Tabelas B.32 a B.36 do Anexo B.2), seguindo a metodologia descrita por Pinto M. *et al.* (2010), apresentada no Anexo A.16. As distribuições apresentadas na Figura IX. 6 são representativas dos resultados obtidos e mostram que tanto as amostras comerciais como as preparadas a partir de $Pi-rc$ apresentam distribuições bimodais.

A análise da Figura IX. 6 demonstra que a baixa afinidade dos carvões de laboratório para a adsorção de paracetamol poderá dever-se, não só ao facto das suas distribuições apresentarem um máximo na região de diâmetros de poros mais estreitos centrados a 0,52 nm, *i.e.* poros com largura inferior à dimensão crítica do dímero de paracetamol (0,66 nm), mas também ao facto de, comparativamente com os carvões comerciais, estas amostras apresentarem um volume de poros muito pequeno na região correspondente à dimensão crítica do dímero. No caso do carvão NS, e como referido já no capítulo anterior, a elevada afinidade para adsorção de paracetamol, pode justificar-se pela coincidência entre o máximo da sua distribuição de microporos, na região de diâmetros de poros mais estreitos, e as dimensões críticas do dímero.

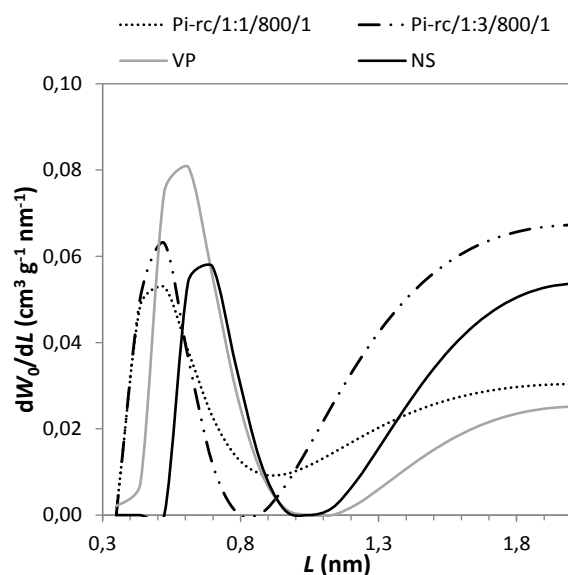


Figura IX. 6 Distribuições de tamanhos de microporos para os carvões de Pi-rc e comerciais ensaiados em fase líquida.

IX.2.1.3 Conclusões parciais

À semelhança do concluído no capítulo da valorização dos resíduos de leite, também os materiais produzidos a partir do resíduo de ciclone proveniente da gasificação de pinho apresentaram um elevado desenvolvimento de porosidade após ativação com K_2CO_3 .

Comparando os dois tipos de resíduos provenientes da gasificação de pinho, verifica-se que, nas condições experimentais mais severas, o resíduo de leite permitem obter amostras com maior desenvolvimento da porosidade e rendimento semelhante: $A_{BET} = 1578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1045 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_{\alpha \text{ total}} = 0,68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e rendimento = 22 % e 25 % para, respetivamente, os carvões Pi-rl/1:3/900/1 e Pi-rc/1:3/900/1.

Pelo contrário, quando se usam condições experimentais mais suaves (800°C) o desenvolvimento de porosidade é independente do tipo de resíduo usado como material de partida: $A_{BET} = 967 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $954 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_{\alpha \text{ total}} = 0,41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para, respetivamente, os carvões Pi-rl/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/800/1. No que respeita ao rendimentos de produção os valores mais elevados obtêm-se com os resíduos de leite, 43 % versus 34 %.

Por comparação com os resultados obtidos no capítulo anterior, verificou-se que o desenvolvimento de porosidade proporcionado pela utilização do resíduo de leite derivado da gasificação de pinho, em condições experimentais idênticas, foi sempre superior ao dos carvões produzidos pelo resíduo de ciclone correspondente à mesma composição (ex.: $A_{BET} = 1578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1045 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_{\alpha \text{ total}} = 0,68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para, respetivamente, os carvões Pi-rl/1:3/900/1 e Pi-rc/1:3/900/1).

Relativamente aos ensaios em fase líquida, pôde verificar-se que os carvões produzidos no laboratório apresentaram um desempenho idêntico ao dos carvões comerciais, pois os valores da capacidade da monocamada obtidos pelo ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Langmuir foram semelhantes sempre semelhantes (no caso mais favorável $q_m = 270,3 \text{ mg g}^{-1}$ e $267,7 \text{ mg g}^{-1}$, para os carvões Pi-rc/1:3/900/1 e NS, respetivamente). Estes resultados, embora favoráveis, foram ligeiramente diferentes dos obtidos pela valorização dos resíduos de leite, onde se verificou que o carvão produzido com uma maior quantidade de K_2CO_3 apresentou um desempenho superior ao dos carvões comerciais ($q_m = 434,8 \text{ mg g}^{-1}$ e $267,7 \text{ mg g}^{-1}$, para os carvões Pi-rl/1:3/800/2 e NS).

Nas condições experimentais utilizadas foi comprovado que a existência de uma distribuição de microporos centrada a diâmetros de poros perto da dimensão crítica do dímero de paracetamol (0,66 nm) é um fator determinante para a elevada afinidade dos materiais para a adsorção desta espécie, o que corroborou as conclusões do capítulo anterior, sobre o efeito dos parâmetros texturais na adsorção de paracetamol.

IX.2.2 Estudo do efeito da temperatura na adsorção de paracetamol

Os resultados obtidos nos estudos apresentados anteriormente, relativos à adsorção de paracetamol, demonstraram que a afinidade deste composto para a superfície dos carvões, está associada à presença de distribuições de microporos centradas a diâmetros de poros próximos das dimensões críticas do dímero. A microporosidade das amostras parece pois ter um papel determinante no mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões ativados.

Outro fator determinante no processo de adsorção é a temperatura, pois como referido anteriormente, o processo de adsorção é termodinamicamente desfavorecido pela temperatura. Porém, na literatura encontram-se estudos onde se tem observado que o aumento da temperatura promove um aumento da capacidade de adsorção (Guedidi *et al.*, 2013; Kyzas *et al.*, 2012; Salleh *et al.*, 2011; Aksakal e Uzun, 2010; Hameed *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 2008; Mane *et al.*, 2007; Rao e Rao, 2006; Acemioğlu, 2004; Terzyk *et al.*, 2003; Terzyk, 2001; Terzyk e Rychlicki, 2000; Gupta *et al.*, 2000; Mestre *et al.*, 2007; Rouquerol *et al.*, 1999).

Visando compreender a influência da temperatura no fenómeno de adsorção em fase aquosa, e tendo em mente que a textura dos materiais é um fator importante no processo de adsorção de paracetamol, na presente secção será apresentado o estudo do efeito da temperatura na adsorção deste composto em quatro amostras com diferentes distribuições de tamanho de microporos e diferentes características de química de superfície.

IX.2.2.1 Procedimento experimental

Os estudos cinéticos e de equilíbrio realizados nesta secção, foram efetuados de acordo com o procedimento experimental descrito na secção VIII.3.1.1 às temperaturas de 20, 30 e 40 °C. A discussão dos resultados experimentais foi complementada por cálculos computacionais, usando métodos eletrónicos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do acrónimo inglês para *Density Functional Theory*).

Os carvões selecionados para este estudo foram as amostras Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1, um carvão ativado produzido a partir de sisal e um carvão comercial, CP, fornecido pela Quimitejo.

O carvão ativado proveniente de sisal foi preparado a partir do resíduo fornecido pela empresa Cordex, de acordo com o procedimento detalhado em Andrade *et al.*, (2014). Resumidamente, as fibras de sisal com 1 cm de comprimento foram impregnadas com uma solução de K₂CO₃, numa razão mássica 1:0,5 (precursor:K₂CO₃). Após a impregnação, a mistura foi ativada de acordo com o procedimento descrito na secção VIII.2.1 a 700 °C durante 1 h. A amostra será designada por S/1:0,5/700/1.

IX.2.2.2 Discussão de resultados

A caracterização dos materiais adsorventes foi efetuada por adsorção de N₂, seguindo o procedimento descrito no Anexo A.12. Os parâmetros texturais estimados para as quatro amostras consideradas neste estudo apresentam-se na Tabela IX. 4.

Tabela IX. 4 Parâmetros texturais e valores de pH_{PZC} dos carvões produzidos em laboratório e carvão comercial.

Amostra	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	Método α_s			pH _{PZC}
			V α total (cm ³ g ⁻¹)	V α ultra (cm ³ g ⁻¹)	V α super (cm ³ g ⁻¹)	
Pi-rc/1:3/800/1	954	0,08	0,41	0,19	0,22	7,0
Pi-rc/1:3/900/1	1171	0,26	0,45	0,02	0,43	7,4
S/1:0,5/700/1	834	0,01	0,36	0,18	0,19	5,3
CP	907	0,03	0,40	0,16	0,24	10,3

Os resultados demonstram que os carvões derivados de Pi-rc apresentam porosidade muito desenvolvida, especialmente a amostra Pi-rc/1:3/900/1, que tem uma área superficial aparente de cerca de 1100 m² g⁻¹. As condições experimentais utilizadas para preparar esta amostra originaram uma estrutura mesoporosa desenvolvida (V_{meso} = 0,26 cm³ g⁻¹), associada a uma estrutura microporosa, formada quase exclusivamente por microporos mais largos. No caso dos carvões Pi-rc/1:3/800/1 e S/1:0,5/700/1, a estrutura microporosa é composta por volumes semelhantes de microporos estreitos e largos (V α ultra \approx V α super), enquanto que o carvão comercial apresenta um volume ligeiramente mais elevado de supermicroporos.

A química de superfície destes carvões, avaliada pelos valores de pH_{PZC} , revela as diferentes propriedades químicas dos materiais: as amostras Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1 são neutras, enquanto que o carvão S/1:0,5/700/1 é ácido e o carvão comercial é básico.

Os dados experimentais obtidos pela realização dos ensaios cinéticos a 20, 30 e 40 °C encontram-se detalhados nas Tabelas B.39 a B.42 do Anexo B.3. Os perfis cinéticos presentes na Figura IX.7 revelam que, para todos os carvões e independentemente da temperatura, se observa um decréscimo acentuado da concentração de paracetamol em solução nos primeiros 5 minutos de tempo de contacto. Após este período, o processo de adsorção evolui de forma mais lenta, até 4 h, tempo ao qual o equilíbrio é atingido. Nenhum aumento da remoção de paracetamol foi verificado mesmo após 24 h de tempo de contacto, o que confirmou o equilíbrio dos diferentes sistemas.

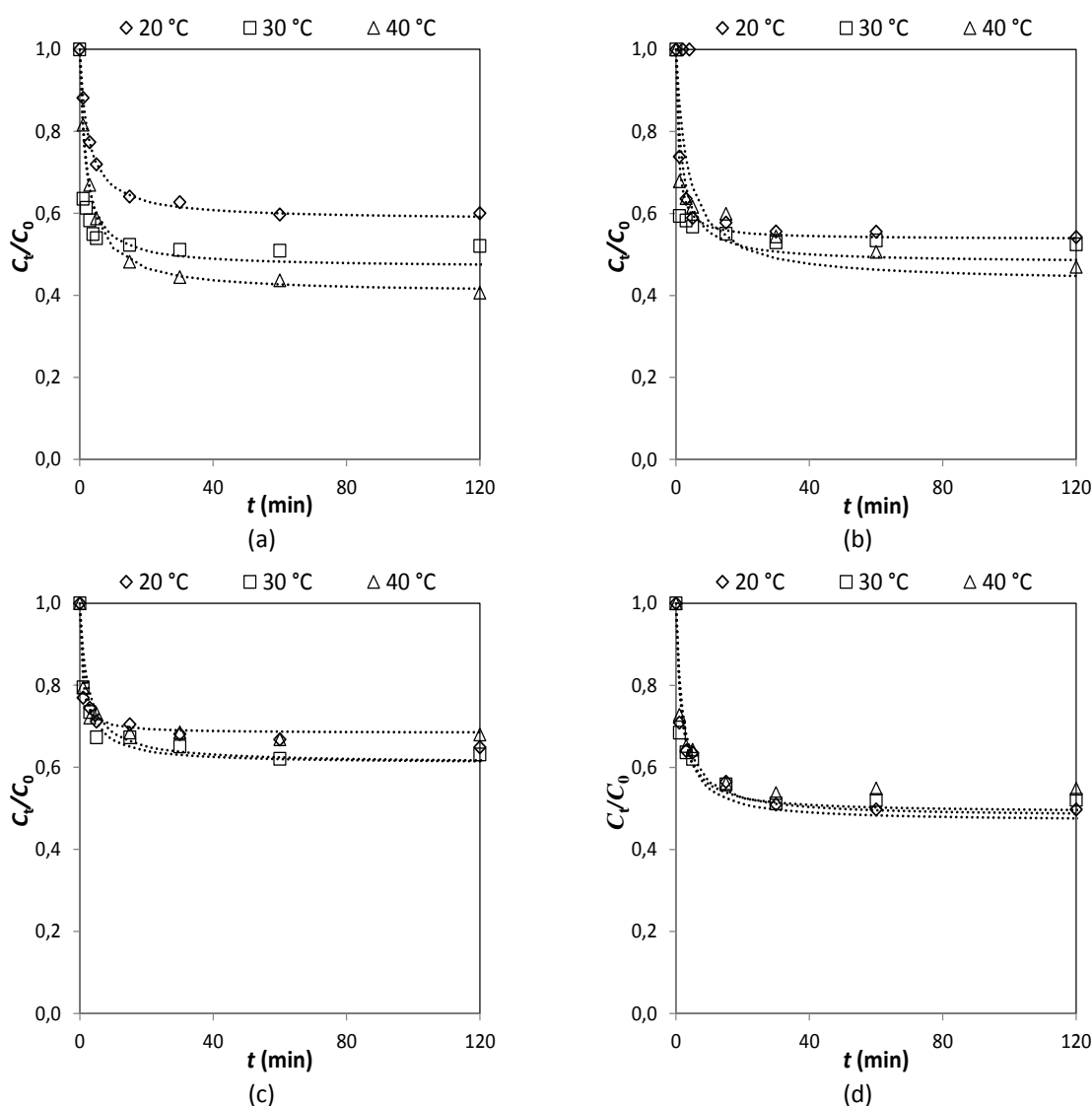


Figura IX. 7 Resultados cinéticos da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C nas amostras: (a) Pi-rc/1:3/800/1, (b) Pi-rc/1:3/900/1, (c) S/1:0,5/700/1 e (d) CP ($C_0 = 120 \text{ mg dm}^{-3}$, 6 mg de carvão, 20 cm^3 de solução). As linhas a pontead representam os ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

No que se refere à eficiência de remoção, os resultados obtidos mostram que, no caso dos carvões derivados de resíduos de ciclone (Figura IX. 7 (a) e (b)), a remoção de paracetamol aumenta com o aumento da temperatura, *i.e.* os resultados são contrários ao que seria previsível atendendo apenas aos princípios da termodinâmica. De acordo com, por exemplo, Salleh *et al.* (2011), estes resultados inesperados podem ser explicados considerando que a mobilidade das moléculas aumenta com o aumento da temperatura. Se esta fosse a única explicação possível para justificar este tipo de resultados então, seria de esperar que um aumento da temperatura acelerasse o processo de adsorção. Assim, para obter os parâmetros cinéticos, nomeadamente a velocidade inicial de adsorção (h), ajustaram-se os resultados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois este é o modelo que, como demonstrado anteriormente, apresenta melhores ajustes aos dados experimentais. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela IX. 5 e mostram que o aumento da temperatura se traduziu num retardamento do processo de adsorção. Este comportamento é particularmente marcado no caso da amostra Pi-rc/1:3/900/1, onde a velocidade inicial de adsorção diminui uma ordem de grandeza quando a temperatura aumenta de 20 para 40 °C.

Ao contrário dos carvões de Pi-rc, no caso da amostra S/1:0,5/700/1, a esperada influência da temperatura na cinética do processo foi, de facto, observada. Com efeito, observou-se um ligeiro decréscimo na quantidade de paracetamol adsorvido e um aumento pronunciado da velocidade inicial do processo. No caso do carvão comercial, CP, não se verificou uma variação significativa nem da remoção, nem dos parâmetros cinéticos, com a temperatura.

Tabela IX. 5 Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de paracetamol nos carvões produzidos no laboratório e comercial a 20, 30 e 40 °C: $q_{e,calc}$ e $q_{e,exp}$ são as quantidades de paracetamol adsorvidas no equilíbrio calculadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem e obtidas experimentalmente, respetivamente.

Amostra	R ²	$k_2 \times 10^{-4}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)
<i>Pi-rc/1:3/800/1</i>				
20 °C	0,997	50	145	167
30 °C	0,997	30	127	213
40 °C	0,996	20	104	238
<i>Pi-rc/1:3/900/1</i>				
20 °C	0,997	70	256	185
30 °C	0,999	30	123	208
40 °C	0,999	10	66	227
<i>S/1:0,5/700/1</i>				
20 °C	0,996	27	65	156
30 °C	0,997	30	91	156
40 °C	0,996	120	196	127
<i>CP</i>				
20 °C	0,999	27	120	213
30 °C	0,999	32	132	204
40 °C	0,999	25	108	208

Em resumo, a diversidade de resultados indica que o aumento da mobilidade das espécies, que obviamente ocorre quando a temperatura aumenta, não será o único parâmetro a governar o complexo processo de adsorção de paracetamol nos carvões ativados.

As isotérmicas de adsorção de paracetamol apresentadas na Figura IX. 8 (resultados experimentais nas Tabelas B.47 a B.49 do Anexo B.3) mostram que neste conjunto de amostras se observam todas as dependências possíveis da capacidade de adsorção com o aumento de temperatura de 20 para 40 °C. Para ambos os carvões derivados de Pi-rc verifica-se um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, especialmente pronunciado no caso da amostra Pi-rc/1:3/900/1. Pelo contrário, no caso do carvão S/1:0,5/700/1 o aumento da temperatura leva a um decréscimo progressivo da capacidade de adsorção. Por último, os resultados obtidos com o carvão comercial CP indicam que, na gama de temperatura ensaiada, a capacidade de adsorção é sensivelmente constante.

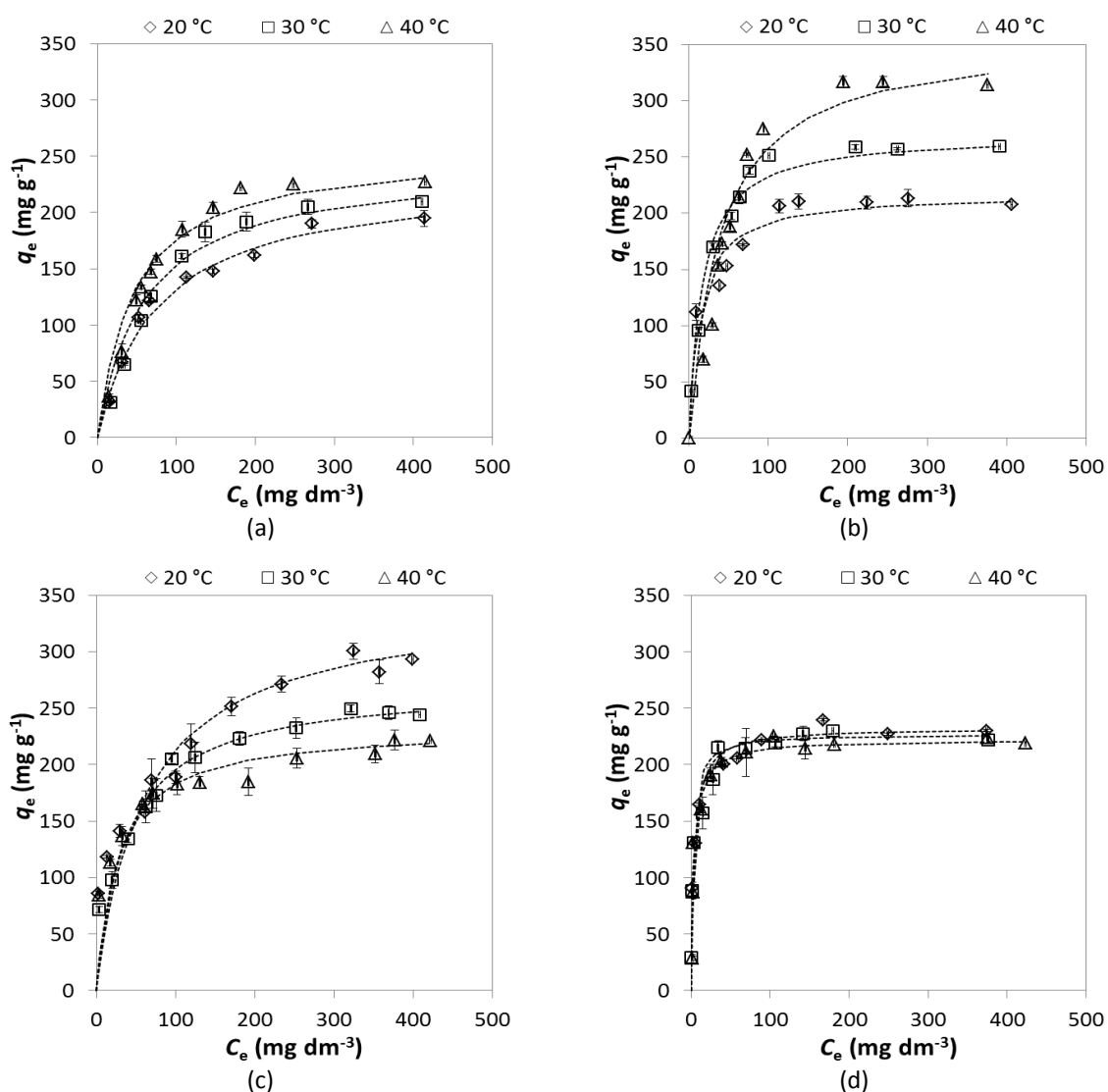


Figura IX. 8 Isotérmicas de adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C nos carvões: (a) Pi-rc/1:3/800/1, (b) Pi-rc/1:3/900/1, (c) S/1:0,5/700/1 e (d) CP. Os símbolos correspondem a dados experimentais e as linhas a ponteadas aos ajustes à equação de Langmuir. As barras de erro estão incluídas.

A análise da configuração das isotérmicas permite ainda concluir que a capacidade de adsorção de paracetamol mais elevada foi atingida com a amostra Pi-rc/1:3/900/1, quando o processo de adsorção decorreu a 40 °C. Por outro lado, as isotérmicas mais assintóticas foram obtidas com o carvão CP, independentemente da temperatura ensaiada, o que revela a elevada afinidade do paracetamol para esta amostra.

Os resultados experimentais foram ajustados às formas linearizadas das equações de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906) (Equações VI.7 e VI.9, respetivamente). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela IX. 6, juntamente com os coeficientes de correlação obtidos pelas regressões lineares e os valores de χ^2 . Os resultados experimentais apresentaram um melhor ajuste ao modelo de Langmuir pois os coeficientes de correlação obtidos para este modelo ($0,990 < R^2 < 0,999$) foram superiores aos obtidos pelos ajustes ao modelo de Freundlich ($0,718 < R^2 < 0,974$). Estes resultados foram corroborados pelos valores de χ^2 obtidos.

Tabela IX. 6 Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotérmicas de adsorção nas amostras mencionadas a 20, 30 e 40 °C. Os coeficientes de correlação, R^2 e análise pelo teste qui-quadrado, χ^2 , estão também apresentados.

Sistema	Equação de Langmuir				Equação de Freundlich			
	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	R^2	χ^2	1/n	K_F^a	R^2	χ^2
<i>Pi-rc/1:3/800/1</i>								
20 °C	232,6	0,013	0,990	4,08	0,515	11,0	0,884	26,35
30 °C	243,9	0,016	0,989	19,14	0,589	8,4	0,884	50,24
40 °C	256,4	0,022	0,994	21,70	0,532	13,3	0,850	62,10
<i>Pi-rc/1:3/900/1</i>								
20 °C	217,4	0,073	0,997	4,73	0,187	75,6	0,892	9,26
30 °C	270,3	0,061	0,999	6,27	0,373	38,4	0,866	76,67
40 °C	344,8	0,032	0,993	15,30	0,469	30,6	0,809	95,61
<i>S/1:0,5/700/1</i>								
20 °C	344,8	0,016	0,992	5,16	0,266	60,1	0,974	7,66
30 °C	270,3	0,026	0,999	1,92	0,283	48,9	0,961	11,65
40 °C	232,6	0,037	0,996	3,56	0,210	65,2	0,961	5,16
<i>CP</i>								
20 °C	232,6	0,240	0,999	1,83	0,184	95,5	0,936	9,28
30 °C	227,3	0,370	0,999	2,40	0,245	69,1	0,774	54,60
40 °C	222,2	0,276	0,999	3,54	0,285	62,5	0,718	92,41

^a K_F em mg^{1-1/n} (dm³)^{1/n} g⁻¹

Os valores da capacidade de adsorção da monocamada permitem quantificar a influência da temperatura na adsorção de paracetamol nos vários carvões. Para as amostras Pi-rc/1:3/900/1 e S/1:0,5/700/1 observou-se um efeito significativo da temperatura nos valores de capacidade de adsorção da monocamada, mas em sentido oposto. Curiosamente, o efeito positivo no caso da amostra Pi-rc/1:3/900/1 e negativo no caso da amostra

S/1:0,5/700/1, correspondem aproximadamente à mesma variação. Por outras palavras, para cada uma destas amostras, a diferença percentual entre o valor mais elevado e mais baixo de q_m é de 60 %.

No caso da amostra CP, nota-se um decréscimo muito pouco significativo dos valores de q_m com o aumento da temperatura (10 mg g^{-1}). Deste modo, tal como já tinha sido evidenciado pelos resultados cinéticos, no caso desta amostra o processo de adsorção de paracetamol parece não ser afetado pela temperatura, na gama de valores ensaiados.

A elevada afinidade do paracetamol para o carvão CP, sugerida pela análise da configuração das isotérmicas, é demonstrada pelos valores de K_L , os quais são uma ordem de grandeza superior aos valores observados para as restantes amostras. À semelhança dos resultados experimentais já apresentados nas secções anteriores, a elevada afinidade do carvão CP para adsorção de paracetamol, comparativamente com os restantes carvões, poderá estar relacionada com a sua textura. Apesar disso, a justificação de uma diferença tão acentuada dos valores de K_L obtidos neste caso, deverá estar relacionada com a influência de outro fator, para além da textura, no processo de adsorção. Este comportamento pode estar relacionado com a química de superfície das amostras. O carvão CP é o único que apresenta uma superfície com propriedades básicas (ver valores de pH_{PZC} na Tabela IX.4) assim, ao pH experimental (≈ 5) a sua superfície irá apresentar uma densidade de cargas positivas muito superior à dos restantes carvões. Nestas condições, a interação com o paracetamol estará favorecida, uma vez que esta molécula é uma base fraca com átomos de azoto possuindo eletrões isolados.

Se a afinidade do paracetamol pode ser justificada considerando a química de superfície, o mesmo não é válido para a interpretação da dependência da capacidade de adsorção com a temperatura. De facto, considerando os valores de pH_{PZC} dos carvões produzidos no laboratório (ver Tabela IX. 4), não seria expectável que carvões produzidos pelo Pi-rc e a amostra S/1:0,5/700/1 apresentassem comportamentos opostos. Desta forma, e de acordo com a hipótese assumida no início desta secção, a microporosidade deve ser o fator determinante na adsorção de paracetamol, devendo por isso ser considerada quando se tenta compreender as diferentes dependências de temperatura observadas neste estudo.

Para testar esta hipótese, à semelhança do que se fez anteriormente, consideraram-se as distribuições de tamanhos de microporos obtidas a partir da adsorção de CO_2 (Tabelas B.33, B.35 e B.36 do Anexo B.2), segundo a metodologia adotada por Pinto M. *et al.* (2010), descrita no Anexo A.16. Os resultados apresentados na Figura IX. 9 revelam que os materiais apresentam diferentes estruturas microporosas apesar de, em todos os casos, ser observada uma distribuição bimodal. Contudo, enquanto que as curvas relativas às amostras Pi-rc/1:3/900/1 e S/1:0,5/700/1 revelam a presença de microporos em toda a gama de

tamanhos, no caso dos carvões Pi-rc/1:3/800/1 e CP verifica-se a ausência de poros na região de, respetivamente, 0,8 – 0,9 nm e 0,9 – 1,1 nm. O máximo, na região de poros mais estreitos é também diferente, localizando-se a 0,44 nm para a amostra Pi-rc/1:3/900/1; 0,52 nm para os carvões Pi-rc/1:3/800/1 e S/1:0,5/700/1; e 0,61 nm para o carvão CP.

A análise das distribuições de microporos tem que ser conjugada com a dimensão crítica da espécie presente em solução. No caso do paracetamol, tal como já referido anteriormente, pode considerar-se a presença em solução como monómero ou dímero, sendo o equilíbrio entre as duas espécies altamente dependente do pH (Nematollahi *et al.*, 2009). Deste modo, o pH das soluções de paracetamol foi monitorizado durante os ensaios realizados a cada uma das temperaturas. Tendo-se verificado que o pH se manteve constante, concluiu-se que a espécie presente em solução era o dímero. A suportar esta conclusão estão igualmente os dados da literatura relativos à estabilidade do dímero às três temperaturas. A informação disponível corresponde à patente US 2006/0084703, desenvolvida por Nguyen-Xuan (2006), onde se demonstra que uma vez formado o dímero de paracetamol, este será estável a temperaturas muito superiores à temperatura mais elevada utilizada no presente estudo (40 °C).

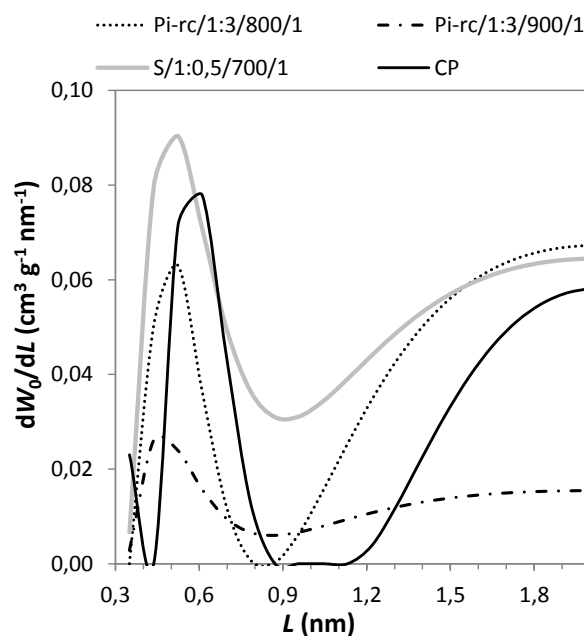


Figura IX. 9 Distribuições de tamanho de microporos das amostras mencionadas.

A análise das distribuições de tamanho de microporos presentes na Figura IX. 9, demonstra que o máximo da distribuição na região de diâmetros de poros mais estreitos do carvão CP (0,61 nm) é muito próximo da dimensão crítica do dímero (0,66 nm), o que corrobora a elevada afinidade deste carvão para a adsorção de paracetamol e justifica que o processo de adsorção seja, neste caso, praticamente independente da temperatura.

Ao contrário do carvão CP, os carvões produzidos a partir de Pi-rc e a amostra S/1:0,5/700/1 apresentam o máximo da distribuição de microporos numa região de poros mais estreitos. Assim, para explicar a complexidade do mecanismo de adsorção de paracetamol no caso destes materiais, será necessário fazer uma abordagem diferente. Uma possibilidade é considerar a presença de dímeros de paracetamol com conformações tendo dimensões críticas mais pequenas do que a conformação de mais baixa energia e, portanto, mais próximas dos máximos das distribuições de microporos das amostras.

Assumindo que o aumento de temperatura poderá, de facto, modificar a conformação do dímero de paracetamol, utilizando métodos computacionais, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), foi estimada a barreira de energia resultante da rotação entre os dois monómeros. Para tal, a otimização das geometrias, sem constrangimentos, foi conseguida para obter a geometria molecular (conformação) mais estável do dímero. O tamanho de van der Waals da molécula foi estimado, considerando o raio dado pelo modelo de campo de forças universal (UFF; Rappe *et al.*, 1992), centrado nas posições atómicas optimizadas. A energia mínima das diferentes conformações, com vários ângulos diédricos entre os dois monómeros, foi obtida pelo varrimento relaxado da superfície de energia potencial, rodando o ângulo diédrico (intervalo 5 °) entre os dois monómeros e otimizando a estrutura para cada passo de rotação.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura IX. 10. As conformações obtidas correspondem ao mínimo de energia da molécula com o ângulo diédrico imposto entre os dois monómeros (ver Figura B.2 do Anexo B.5). Como tal, o perfil de energia presente na Figura IX. 10 pode ser considerado como o mínimo de energia necessária para rodar os dois monómeros.

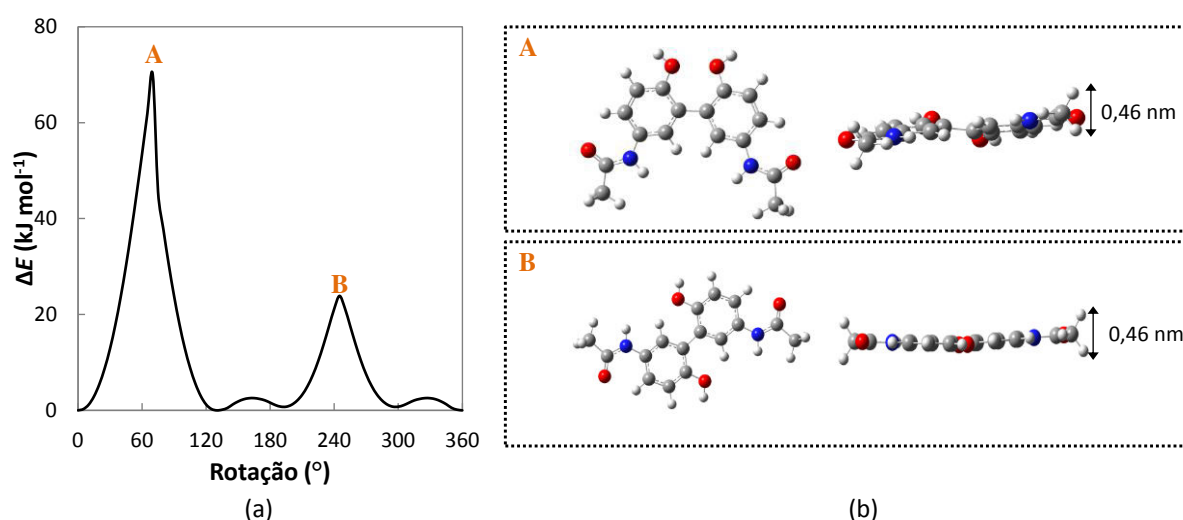


Figura IX. 10 (a) Perfil de energia das diferentes conformações do dímero, considerando a rotação entre os dois monómeros e (b) conformações planares do dímero, associadas aos estados energéticos A e B. Elemento e cor pela qual é representado: oxigénio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento e hidrogénio a branco.

Os cálculos teóricos demonstraram a existência de duas conformações planares, A e B, com diferentes energias (Figura IX.10 (a)). A conformação A é menos estável devido à repulsão existente entre os oxigénios do grupo hidroxilo, enquanto que a conformação B apresenta apenas repulsão entre os hidrogénios do benzeno com os oxigénios do grupo hidroxilo que estão demasiado próximos. Estas duas conformações apresentam dimensões críticas de cerca de 0,46 nm e, portanto, nestas condições uma grande fração da microporosidade dos carvões tornar-se-ia acessível a ambas as espécies. Contudo poderão as conformações A e B estar presentes em solução?

Para responder a esta questão, foi estimada a variação de energia interna do dímero associada a um aumento de temperatura de 20 para 40 °C, pela determinação da capacidade calorífica a volume constante (C_V), utilizando a seguinte equação:

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{Equação IX. 1}$$

Uma vez que não existem valores de C_V tabulados para o dímero de paracetamol, o valor foi estimado por métodos computacionais, através de cálculos de frequência e termoquímicos usando a conformação de energia mínima otimizada, a 25 °C. Assumiu-se ainda que, na Equação IX. 1, o valor de C_V é constante no intervalo de temperatura considerada, o que é um pressuposto razoável dado o intervalo de temperatura ser relativamente pequeno.

Os cálculos, revelaram que a energia associada a uma variação de temperatura de 20 °C é apenas 7 kJ mol⁻¹. Este ganho de energia é muito pequeno, comparado com a barreira energética correspondente à formação das espécies A (≈ 70 kJ mol⁻¹) e B (≈ 20 kJ mol⁻¹). Deverá contudo ser suficiente para promover alguma modificação da conformação de energia mais baixa do dímero do paracetamol.

Assim, assumiu-se que o aumento de temperatura permite que um número elevado de espécies possam aceder a estados de energia mais elevados que o estado fundamental, *i.e.* que o aumento de energia proporciona um aumento do número de espécies com conformações correspondendo a diversos ângulos diédricos diferentes do ângulo correspondente à conformação mais estável. Para tal, considerou-se a distribuição de Boltzman (Equação IX.2):

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-[\frac{\Delta E}{k_B T}]} \quad \text{Equação IX. 2}$$

onde N_i e N_0 são, respetivamente, o número de moléculas no estado i e no estado fundamental, respetivamente, ΔE é a diferença de energia entre o estado i e o estado fundamental, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura do sistema, para estimar a distribuição das espécies correspondentes aos vários ângulos de rotação para 20 °C e 40 °C.

Com base nos dados obtidos foi calculada a variação da população das várias espécies correspondentes ao incremento de temperatura considerado, a qual se apresenta na Figura IX. 11. Esta representação gráfica permite verificar que as espécies para as quais se observa um maior aumento de população são as correspondentes às espécies C e D, que são conformações associadas a uma variação de energia de cerca de 7 kJ mol^{-1} .

As dimensões críticas das conformações C e D foram estimadas de acordo com a metodologia descrita no Anexo A.15, demonstrando ser, respetivamente, 0,60 e 0,63 nm. Atendendo à distribuição de tamanho de microporos dos carvões ativados Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1 (Figura IX. 9), verifica-se que quando se considera a existência das conformações C e D em solução, o aumento do volume de poros que se torna acessível ao adsorvato aumenta mas não de forma significativa. Assim, o aumento da quantidade de paracetamol adsorvido nestas amostras não poderá ser justificado simplesmente pela variação da distribuição das conformações do dímero com a temperatura.

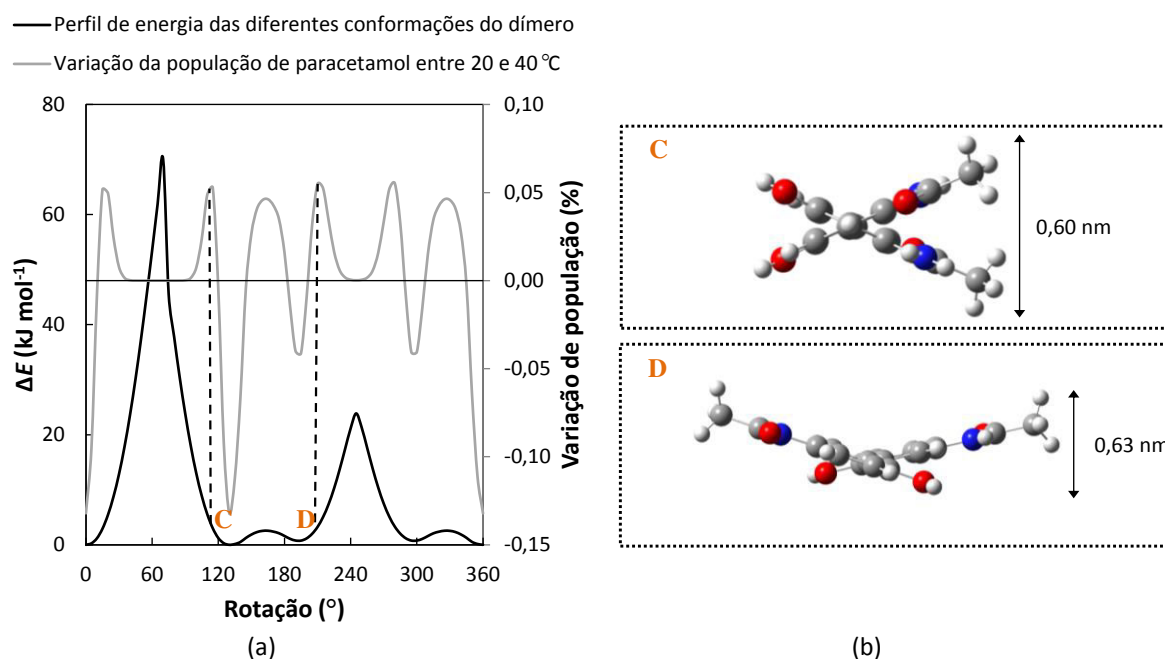


Figura IX. 11 (a) Variação da população das várias espécies de paracetamol correspondentes ao incremento de temperatura de 20 para 40 °C e (b) conformações das espécies de dímero associadas aos estados energéticos C e D. Elemento e cor pela qual é representado: oxigénio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento e hidrogénio a branco.

Apesar dos resultados anteriores indicarem que não há um decréscimo significativo nas dimensões críticas do dímero associado ao ganho energético resultante do aumento de temperatura de 20 para 40 °C, os dados experimentais mostram claramente que em solução deverá existir um número elevado de espécies com conformação planar. A energia necessária para superar a barreira associada à formação das conformações planares terá assim de estar ligada ao processo de adsorção, que é um fenómeno exotérmico, e poderá por si só ser suficiente para que a modificação conformacional das moléculas possa ocorrer.

Com base nos resultados experimentais determinou-se o calor isostérico de adsorção, $\Delta H_{st,a}$ através da equação de Clausius-Clapeyron (Equação IX. 3), adaptada para sistemas em fase líquida:

$$\frac{d \ln C_e}{dT} = - \frac{\Delta H_{st,a}}{RT^2} \quad \text{Equação IX. 3}$$

ou

$$\Delta H_{st,a} = R \left. \frac{d \ln C_e}{d(1/T)} \right|_{q_e} \quad \text{Equação IX. 4}$$

Os cálculos foram feitos apenas para o caso dos carvões produzidos pelos resíduos de Pi-rc e sisal, tendo a concentração de equilíbrio (C_e , mmol dm⁻³), correspondente a uma quantidade de paracetamol adsorvido constante ($q_e = 1,32$ mmol g⁻¹), sido determinada a partir das isotérmicas de adsorção obtidas às diferentes temperaturas. Os valores de ΔH_{st} , foram calculados pelo declive da representação gráfica de $\ln C_e$ versus $(1/T)$ (Figura IX. 12, dados detalhados nas Tabelas B.51 e B.52 do Anexo B.6), estando apresentados na Tabela IX. 7.

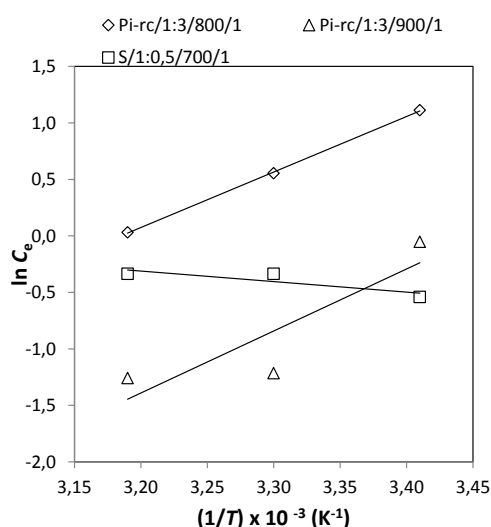


Figura IX. 12 Isostéricas de adsorção para a determinação do calor isostérico aparente da adsorção de paracetamol nos carvões mencionados, para um recobrimento de superfície de 1,32 mmol g⁻¹.

Tabela IX. 7 Calor isostérico aparente da adsorção de paracetamol nos carvões mencionados, para um recobrimento de superfície de 1,32 mmol g⁻¹.

Amostra	$\Delta H_{st,a}$ (kJ mol ⁻¹)	R ²
Pi-rc/1:3/800/1	41	0,999
Pi-rc/1:3/900/1	47	0,793
S/1:0,5/700/1	-8	0,766

Os valores do calor isostérico, permitem quantificar o ganho de energia associado ao processo global quando se usaram os carvões derivados de Pi-rc, *i.e.* no caso dos sistemas onde se observou um comportamento endotérmico. Considerando as quantidades, relativamente elevadas, de energia envolvida no processo, pode admitir-se que no meio reacional existem condições para que o dímero de paracetamol possa estar presente na conformação planar B (Figura IX.10 (b)). De facto, o ganho de energia necessário para atingir o estado energético associado à conformação B (23 kJ mol^{-1}) é muito inferior aos valores dos calores isostéricos correspondentes ao processo global de adsorção de paracetamol nos carvões derivados de Pi-rc (41 e 47 kJ mol^{-1} para, respetivamente, Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1). Deste modo, nas condições experimentais utilizadas, parece que o sistema ganhou energia suficiente para superar a barreira energética associada à rotação entre os dois monómeros, da configuração energética mais baixa para a conformação planar B. Convém notar que, a variação de entalpia observada não pode ser atribuída apenas ao processo de adsorção, mas a uma combinação entre o processo de variação conformacional da molécula e a sua adsorção nos microporos. Pode assim dizer-se que os resultados experimentais não contradizem o esperado comportamento exotérmico da adsorção, mas indicam, de facto, que o mecanismo de todo o processo é mais complexo do que uma simples adsorção.

A dimensão crítica da espécie planar B do dímero de paracetamol (cerca de $0,46 \text{ nm}$) é muito próxima do máximo da distribuição de microporos da amostra Pi-rc/1:3/900/1 (ver Figura IX. 9). Assim, no caso deste material a interação desta espécie com a estrutura microporosa será muito forte, favorecendo a adsorção e conduzindo a uma evolução não esperada da capacidade de adsorção com a temperatura.

É interessante realçar ainda que, apesar de ambos os carvões de Pi-rc apresentarem valores semelhantes de calores isostéricos, o aumento da capacidade de adsorção com a temperatura não foi tão acentuado quando se utilizou a amostra Pi-rc/800/1:3/1. Este resultado poderá justificar-se pelo facto da distribuição de tamanho de microporos da amostra Pi-rc/1:3/800/1 estar centrada a $0,52 \text{ nm}$ que, curiosamente, é o mesmo valor da amostra S/1:0,5/700/1. Porém, a influência da temperatura na adsorção de paracetamol nestas duas amostras seguiu evoluções opostas. Este resultado deverá estar relacionado com o facto de, ao contrário da amostra Pi-rc/1:3/800/1, o carvão S/1:0,5/700/1 possuir uma distribuição de microporos contínua, com um considerável volume de poros em toda a gama da microporosidade. Deste modo, o elevado volume de microporos com aberturas muito superiores às dimensões críticas da conformação B, irão influenciar o processo de adsorção na medida em que, quando os poros são suficientemente largos, o dímero de paracetamol pode adsorver-se sem alterar a sua conformação para a planar. Nesta situação, a interação do adsorvato com a superfície será muito mais fraca, levando a que a adsorção seja determinada essencialmente pela termodinâmica do processo de adsorção. No caso da amostra

Pi-rc/1:3/800/1, existe uma lacuna de poros nos diâmetros entre 0,8 – 0,9 nm, o que parece ser a razão para que o processo de adsorção seja determinado essencialmente pela textura. De facto, os resultados indicam que, neste caso, o aumento de temperatura permite o acesso aos microporos mais estreitos, muito provavelmente devido à possível alteração de conformação no dímero. A quantidade de moléculas que pode ser adsorvida na porosidade da amostra, que se torna acessível a temperaturas mais elevadas, irá sobrepor-se ao eventual decréscimo de remoção nos microporos mais largos.

Os resultados da amostra CP mostram que não existe dependência alguma da capacidade de adsorção do paracetamol com a temperatura. Este facto pode ser interpretado como uma situação intermediária onde o decréscimo da quantidade adsorvida, devido ao aumento da temperatura, é compensado pelo aumento da acessibilidade do dímero aos microporos mais estreitos.

IX.2.2.3 Conclusões parciais

O estudo do efeito da temperatura na adsorção de paracetamol, revelou que um aumento de 20 °C promoveu um efeito positivo na quantidade adsorvida em alguns carvões ativados (Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1), o que contradiz o comportamento esperado de um simples processo de adsorção. A análise dos resultados experimentais mostrou que este aumento não é devido ao incremento da mobilidade das espécies na porosidade dos materiais, uma vez que estas amostras apresentaram velocidades de adsorção progressivamente mais baixas à medida que a temperaturas aumentou.

A aplicação de métodos eletrónicos de DFT permitiu estimar as conformações possíveis do dímero de paracetamol correspondentes a uma variação de 20 °C, provando que não será o ganho de energia correspondente a este aumento de temperatura que leva a que se atinja uma conformação com dimensões críticas que possam permitir o acesso a microporosidade muito estreita. A alteração da conformação foi interpretada atendendo aos elevados valores de calores isostéricos, permitindo concluir que para estas amostras o processo de adsorção de paracetamol é bastante complexo. Com efeito, o processo de adsorção de paracetamol nas amostras Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1 apresentou um ganho energético (endotérmico) de cerca de 40 kJ mol⁻¹, o que é suficientemente elevado para alterar da geometria do dímero para uma das formas planares (conformação B, barreira energética de 23 kJ mol⁻¹). Desta forma torna-se possível o acesso do dímero de paracetamol aos microporos mais estreitos destas amostras, o que explica o aumento das quantidades adsorvidas com a temperatura.

Os resultados mostraram a importância determinante da textura no comportamento das amostras face ao aumento da temperatura a que decorre o processo de adsorção de paracetamol em fase aquosa.

Quando os carvões ativados possuem distribuições de tamanho de microporos contínuas em toda a gama de microporosidade, a adsorção de paracetamol segue o comportamento esperado pelos princípios da termodinâmica para os processos de adsorção.

Quando as distribuições de tamanho de microporos dos carvões estão centradas perto das dimensões críticas das espécies e, não se observa uma distribuição contínua, a textura torna-se o fator determinante da adsorção. Neste caso, o efeito da temperatura pode ser o contrário do esperado termodinamicamente, visto que as interações adsorvente-adsorvato podem ser suficientemente fortes para promover a alteração da geometria do dímero para uma conformação planar, o que não seria esperado apenas pelo ganho de energia associado ao aumento de temperatura de 20 para 40 °C.

IX.2.3 Adsorção de iopamidol

Após ter sido demonstrado que os carvões derivados de resíduos de ciclone provenientes da gasificação de pinho podem ser favoravelmente utilizados como adsorventes de moléculas pequenas, como o paracetamol, foi considerada a sua utilização como adsorventes de moléculas de maiores dimensões. Neste sentido, a molécula estudada foi o iopamidol, um meio de contraste em imagem de diagnóstico de tecidos moles, como referido na secção VI.4 do Capítulo VI.

Os carvões selecionados para esta aplicação foram o Pi-rc/1:3/800/1 e o Pi-rc/1:1/900/1. Para efeitos comparativos usou-se o carvão comercial VP, fornecido pela Quimitejo. De forma a facilitar a leitura da presente tese, as propriedades texturais das amostras aplicadas neste estudo, embora já tenham sido apresentadas anteriormente, voltam a apresentar-se na Tabela IX.8.

Tabela IX. 8 Parâmetros texturais e valores de pH_{PZC} dos carvões ativados derivados do resíduo de ciclone e carvão comercial utilizados no estudo de adsorção de iopamidol em fase aquosa.

Amostra	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3\ g^{-1}$)	Método α_s			$V_{meso} + V_{\alpha\ super}$ ($cm^3\ g^{-1}$)	pH _{PZC}
			$V_{\alpha\ total}$ ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{\alpha\ ultra}$ ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{\alpha\ super}$ ($cm^3\ g^{-1}$)		
Carvões produzidos em laboratório							
Pi-rc/1:3/800/1	954	0,08	0,41	0,19	0,22	0,30	7,0
Pi-rc/1:1/900/1	850	0,13	0,35	0,03	0,32	0,45	7,3
Carvão comercial							
VP	758	0,13	0,30	0,15	0,15	0,28	9,8

IX.2.3.1 Procedimento experimental

O iopamidol utilizado nos ensaios cinéticos e de equilíbrio foi fornecido pela Hovione (lote 103926.HG1324). As soluções foram preparadas, tal como as de paracetamol e cafeína, com água ultra-pura obtida através de um sistema de purificação da Milli-Q, sendo o seu pH de cerca de 5, o qual não foi ajustado. A concentração residual de iopamidol em solução foi determinada de acordo com a metodologia seguida na secção VIII.3.1.1, ao comprimento de onda máximo de 242 nm.

O procedimento seguido nos ensaios cinéticos e de equilíbrio foi o mesmo adotado na secção VIII.3.1.1 do Capítulo VIII, porém com algumas alterações: (i) nos ensaios cinéticos as amostras foram recolhidas entre 1 min e 100 h (≈ 4 dias); (ii) o tempo de equilíbrio, selecionado com base nos resultados cinéticos, foi de 48 h para os carvões produzidos em laboratório e 17 h para o carvão comercial.

IX.2.3.2 Discussão de resultados

Os dados experimentais relativos aos ensaios cinéticos de adsorção de iopamidol estão detalhados na Tabela B. 43 do Anexo B.3. Os perfis cinéticos estão apresentados na Figura IX. 13, indicando que para todas as amostras existe um decréscimo acentuado nos primeiros 60 minutos de tempo de contacto. No caso dos carvões provenientes de Pi-rc, o decréscimo acentuado ocorre durante cerca de 120 minutos. Após este tempo, a concentração de iopamidol em solução continua a decrescer, atingindo-se o equilíbrio fim de 48 h. No caso do carvão comercial VP o decréscimo da concentração de iopamidol em solução a partir de cerca de 8 h de tempo de contacto é bastante pequeno, tendo-se considerado que o equilíbrio foi atingido ao fim de 17 h.

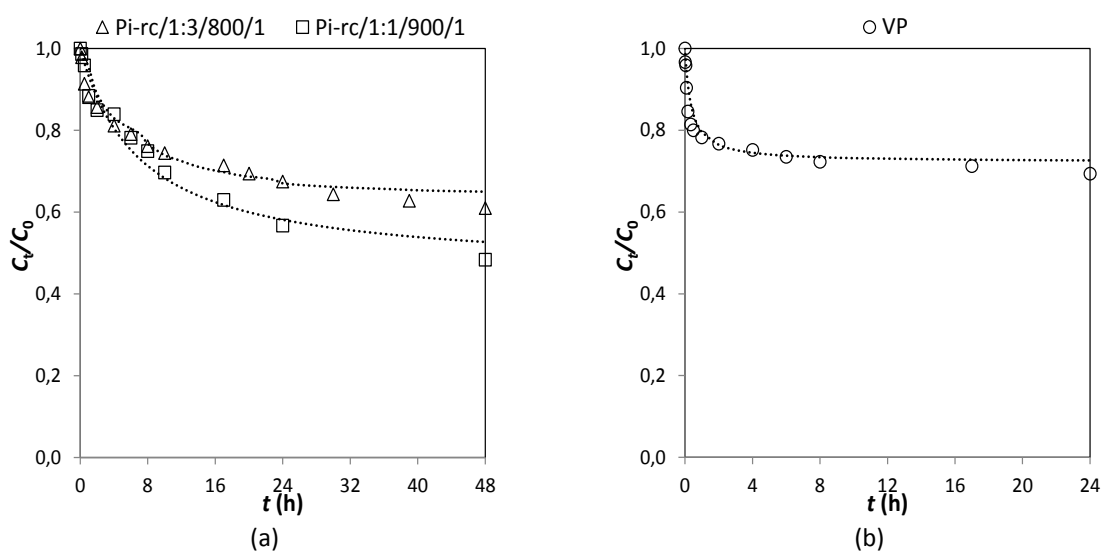


Figura IX. 13 Adsorção de iopamidol (a) nos carvões produzidos no laboratório e (b) no carvão comercial. ($C_0 = 120 \text{ mg dm}^{-3}$, 6 mg de carvão para 20 cm^3 de solução). As linhas a ponteadas são os ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem.

À semelhança dos estudos anteriormente apresentados, estes resultados foram ajustados às formas linearizadas das equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1999), tendo-se obtido um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,989$), por comparação com o modelo de pseudo-primeira ordem ($0,268 < R^2 < 0,451$). Os parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela IX. 9.

Tabela IX. 9 Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de iopamidol nos carvões produzidos no laboratório e carvão comercial a 30 °C: $q_{e,calc}$ e $q_{e,exp}$ são as quantidades de iopamidol adsorvidas no equilíbrio calculadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem e obtidas experimentalmente, respetivamente.

Amostra	$k_2 \times 10^{-3}$ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)
Pi-rc/1:3/800/1	1,8	0,985	39	3,794	147	143
Pi-rl/1:1/900/1	0,5	0,997	41	5,725	250	230
VP	24,5	0,997	303	0,367	111	109

Tal como se viu anteriormente, no caso da adsorção de paracetamol, a existência de uma estrutura microporosa bastante desenvolvida mostrou ser um parâmetro muito importante, senão mesmo determinante, para a velocidade inicial (h) do processo. Se no caso da adsorção de iopamidol, se observasse a mesma dependência, os valores de velocidade inicial (h) não seguiriam a ordem verificada ($VP > \text{Pi-rc}/1:1/800/1 \approx \text{Pi-rc}/1:1/900$), mas sim a ordem inversa.

Estes resultados não são de estranhar, pois de acordo com dados da literatura (Mestre *et al.*, 2014^a) a presença de um volume mesoporoso elevado é um fator muito importante para a adsorção de iopamidol. No entanto, a análise da Tabela IX. 8 mostra que, neste caso, a evolução do volume de mesoporos das amostras consideradas não permite justificar de forma direta os parâmetros cinéticos.

Para compreender os resultados obtidos, considerou-se que no caso particular do conjunto de amostras testadas, a velocidade inicial do processo de adsorção de iopamidol depende não do volume mesoporoso, mas da sua distribuição de tamanho na porosidade das amostras. Para testar esta hipótese estimaram-se as distribuições de mesoporos pela utilização do método *Broekhoff-de Boer*, numa versão simplificada com a equação *Frenkel-Halsey-Hill* (BdB-FHH) (Lukens *et al.*, 1999), as quais se apresentam na Figura IX. 14.

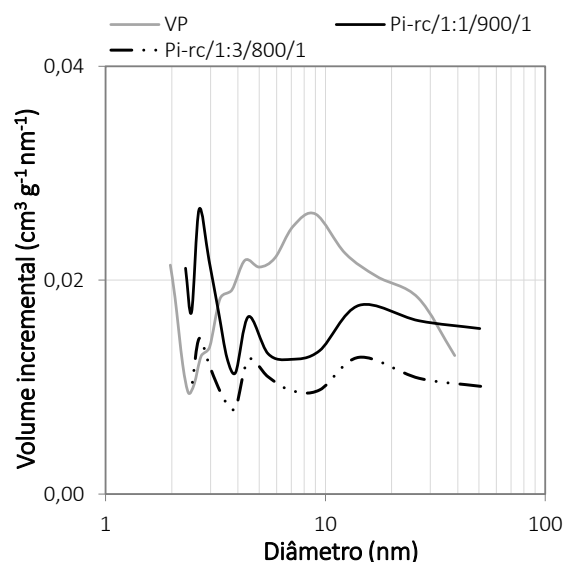


Figura IX. 14 Distribuição de tamanho de mesoporos das amostras mencionadas obtida pela aplicação do método Broekhoff-de Boer numa versão simplificada com a equação Frenkel-Halsey-Hill (Lukens et al., 1999).

A análise das distribuições de mesoporos mostra que o carvão VP apresenta uma distribuição de mesoporos bastante mais larga do que a apresentada pelos carvões derivados de Pi-rc. Por outro lado, os carvões Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:1/900/1 apresentaram distribuições bastante semelhantes. Os resultados obtidos correlacionam-se com as velocidades iniciais do processo de adsorção de iopamidol, mostrando que a existência de distribuições de mesoporos largas parece ser um fator determinante para acelerar o processo de adsorção de espécies muito volumosas, como é o caso do iopamidol.

Os resultados da quantidade de iopamidol adsorvido nos carvões, foram concordantes com os presentes na literatura (Mestre *et al.* 2014^a), tendo-se verificado que este parâmetro depende não só da presença de mesoporos, mas também da presença de um elevado volume de supermicroporos, ou seja, está diretamente relacionado com a presença $V_{\alpha \text{ super}} + V_{\text{meso}}$. Com efeito, se forem considerados os valores de $V_{\alpha \text{ super}} + V_{\text{meso}}$, a amostra Pi-rc/1:1/900/1 é a que apresenta um valor maior ($0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), o que também está de acordo com a quantidade adsorvida verificada ($q_{e, \text{calc}} = 250 \text{ mg g}^{-1}$), como se ilustra na Figura IX. 15.

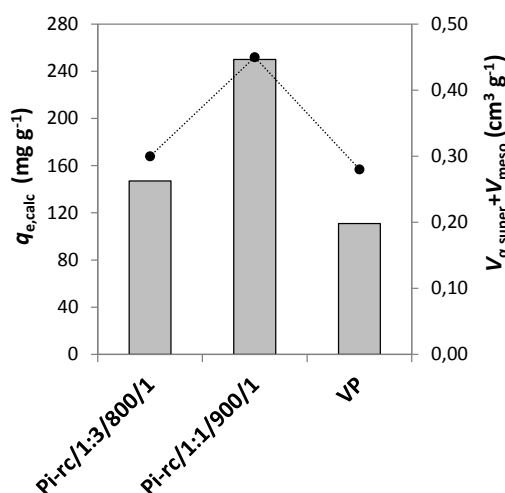


Figura IX. 15 Quantidade de iopamidol adsorvido no equilíbrio calculada pelo modelo de pseudo-segunda ordem (barras) e valores de $V_{\alpha super} + V_{meso}$ para as amostras ensaiadas (pontos).

Para compreender os resultados obtidos é necessário considerar as dimensões críticas das espécies presentes em solução. De acordo com a literatura (Mestre *et al.*, 2014^a), em solução aquosa o iopamidol pode estar presente sob a forma de monómero, dímero ou trímero, cujas dimensões críticas são, respetivamente: 0,6 nm; 1,2 nm e 1,8 nm, como se apresenta na Figura IX. 16. Atendendo às dimensões críticas das diversas espécies de iopamidol compreende-se que, de facto, seja necessário considerar a presença de porosidade larga para que o acesso das espécies aos locais de adsorção esteja facilitado.

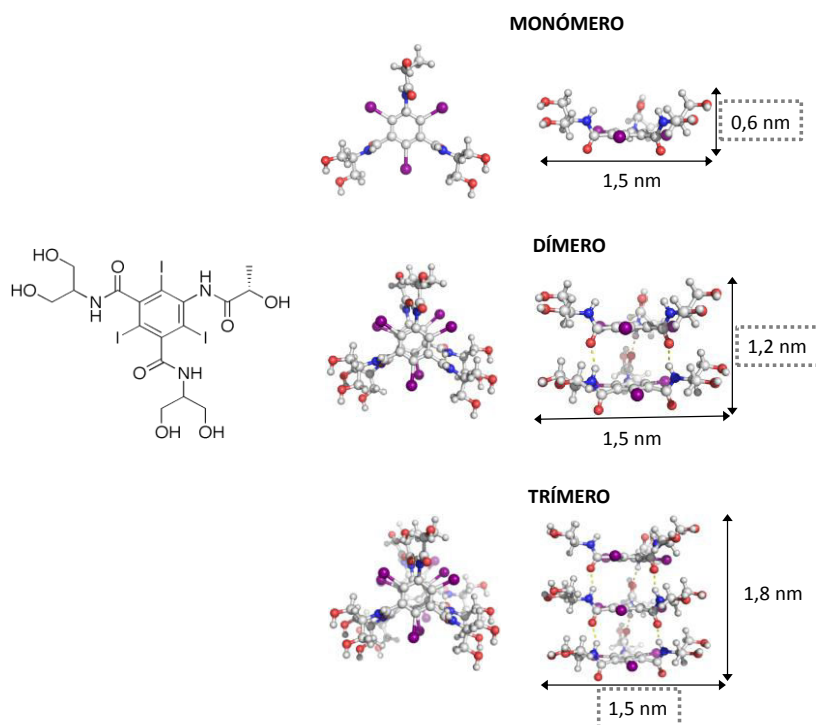


Figura IX. 16 Dimensões moleculares das diferentes espécies de iopamidol presentes em solução aquosa. Elemento e cor pela qual é representado: oxigénio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento, hidrogénio a branco e iodo a roxo.

Os dados de equilíbrio relativos ao processo de adsorção de iopamidol encontram-se apresentados na Tabela B.50 do Anexo B.3. As isotérmicas apresentam-se na Figura IX. 17 demonstrando que a capacidade de adsorção mais elevada foi conseguida pela utilização do carvão Pi-rc/1:1/900/1. A análise da configuração das isotérmicas indica que os carvões Pi-rc/1:1/900/1 e VP apresentam curvas bastante assintóticas o que poderá indicar uma maior afinidade destes materiais para a adsorção de iopamidol, comparativamente com a amostra Pi-rc/1:3/800/1.

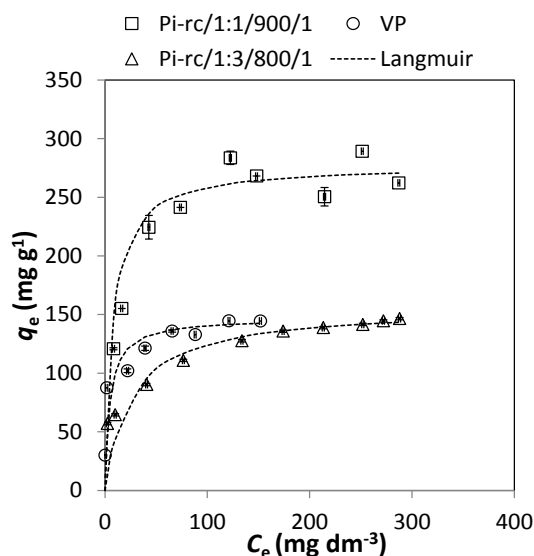


Figura IX. 17 Isotérmicas de adsorção de iopamidol nas amostras indicadas. Os símbolos correspondem aos resultados experimentais e, as linhas a pontilhado representam os ajustes à equação de Langmuir. As barras de erro estão incluídas. (Isotérmica do carvão VP apresentada em Mestre *et al.* (2014^a)).

Seguindo a metodologia anteriormente usada, ajustaram-se os resultados às formas lineares dos modelos de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906) (Equações VI.7 e VI.9, respetivamente), tendo-se também aqui realizado a análise pelo teste χ^2 (Equação VIII. 2) (Ho 2004^b). Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela IX. 10, onde se pode verificar o melhor ajuste dos resultados ao modelo de Langmuir, tal como demonstram os coeficientes de correlação e corroboram os valores de χ^2 .

Considerando os valores da capacidade de adsorção da monocamada, q_m , as amostras podem ser ordenadas de acordo com a seguinte sequência: Pi-rc/1:1/900/1 > Pi-rc/1:3/800/1 \approx VP. Esta é também a sequência em que evoluem os valores de $V_{\alpha \text{ super}} + V_{\text{meso}}$, reforçando a importância que uma microporosidade bem desenvolvida associada a uma estrutura mesoporosa tem no desempenho dos carvões como adsorventes de iopamidol nas condições experimentais ensaiadas.

Tabela IX. 10 Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotérmicas de adsorção de iopamidol nas amostras mencionadas, juntamente com os coeficientes de correlação, R^2 , e análise pelo teste qui-quadrado, χ^2 . (Resultados do carvão VP apresentados em Mestre *et al.* (2014^a))

Amostra	Equação de Langmuir				Equação de Freundlich			
	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	R^2	χ^2	1/n	K_F^a	R^2	χ^2
<i>Iopamidol</i>								
Pi-rc/1:3/800/1	156,3	0,039	0,997	11,11	0,239	38,6	0,979	15,35
Pi-rc/1:1/900/1	270,3	0,163	0,991	23,43	0,644	10,9	0,555	501,4
VP	147,0	0,209	0,995	4,00	0,118	79,1	0,919	1,77

^a K_F em mg^{1-1/n} (dm³)^{1/n} g⁻¹

A análise dos valores de K_L presentes na Tabela IX. 10 mostram que os valores correspondentes aos carvões Pi-rc/1:1/900/1 e VP são da mesma ordem de grandeza, revelando que tal como se suspeitava, estes carvões apresentam uma afinidade maior para a adsorção de iopamidol, do que o carvão Pi-rc/1:3/800/1.

De acordo com a literatura (Mestre *et al.*, 2014^a), a adsorção de iopamidol poderá resultar na obtenção de isotérmicas com dois patamares. Após comprovarem que a estabilidade dos agregados de iopamidol (dímero e trímero) é tanto maior, quanto maior a concentração das soluções utilizadas, os autores atribuíram o aparecimento de isotérmicas em dois patamares como estando associado à presença distribuições de tamanho de microporos com ausência de microporos na região compreendida entre 1,2 e 2 nm, onde o dímero e o trímero de iopamidol não têm acesso, adsorvendo-se por isso apenas nos mesoporos e dando origem a um segundo patamar na isotérmica.

Uma vez que as isotérmicas obtidas na presente tese são típicas isotérmicas de Langmuir com um único patamar, prevê-se que todas as espécies de iopamidol possam aceder à microporosidade das amostras. Para testar esta hipótese consideraram-se as distribuições de tamanho de microporos das amostras, obtidas a partir das isotérmicas de CO₂ (Tabelas B.33 e B.34 do Anexo B.2), seguindo a metodologia descrita por Pinto M. *et al.* (2010), apresentada no Anexo A.16. As distribuições de tamanhos de microporos estão apresentadas na Figura IX. 18, onde pode ser verificado que todos os materiais apresentam distribuições bimodais. A ausência de poros verificada em algumas das distribuições não coincide com a gama referida por Mestre *et al.* (2014^a), correspondendo à região de 0,8 – 0,9 nm e 1,0 – 1,1 nm para, respetivamente, o carvão Pi-rc/1:3/800/1 e o carvão VP. A amostra Pi-rc/1:1/900/1 apresenta uma distribuição de tamanho de microporos com poros em toda a gama de diâmetros. Estes resultados permitem concluir que todas as espécies de iopamidol conseguem aceder à microporosidade das amostras, como se verifica claramente pela Figura IX. 18, justificando assim a obtenção de isotérmicas de apenas um patamar.

Os elevados valores de q_m apresentados pela amostra Pi-rc/1:1/900/1 (Tabela IX. 10) podem justificar-se pelo facto desta amostra apresentar uma distribuição contínua em toda a

gama de microporos, o que permite um melhor empacotamento das espécies na microporosidade da amostra. Por outro lado, a baixa afinidade da amostra Pi-rc/1:3/800/1, poderá ser devida à existência de um elevado volume de poros na região de diâmetros mais largos ($\phi > 0,9$), cuja influência no processo de adsorção se sobrepõe ao volume de poros existentes na gama de diâmetros mais estreitos.

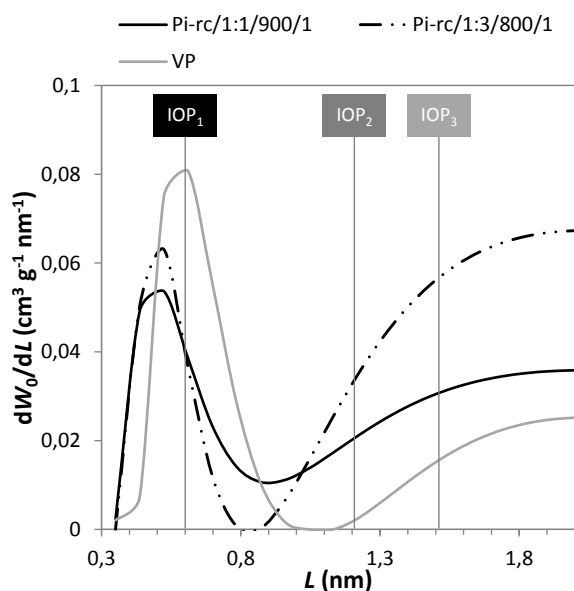


Figura IX. 18 Distribuição de tamanho de microporos das amostras mencionadas. As linhas verticais correspondem às diferentes espécies de iopamidol: IOP₁ – monómero; IOP₂ – dímero; IOP₃ – trímero.

IX.2.3.3 Conclusões parciais

Os carvões derivados de Pi-rc testados nesta secção demonstraram ter aptidão para a adsorção de iopamidol, *i.e.* uma molécula mais volumosa do que o paracetamol.

Ao contrário dos resultados obtidos anteriormente onde se concluiu que uma microporosidade constituída essencialmente por microporos mais largos era determinante para a velocidade inicial de adsorção de paracetamol, no caso do iopamidol constatou-se que é a existência de uma distribuição de mesoporos centrada a diâmetros largos que determina este parâmetro.

Por outro lado, a quantidade de iopamidol adsorvida depende não só de uma mesoporosidade desenvolvida, mas também da presença de microporos mais largos, ou seja, os resultados de q_m obtidos foram diretamente proporcionais a $V_{\alpha \text{ super}} + V_{\text{meso}}$.

Os resultados de equilíbrio corroboraram os pressupostos assumidos para a obtenção de isotérmicas do tipo Langmuir com um único patamar quando se considera a adsorção de iopamidol em carvões ativados.

O elevado valor da capacidade da monocamada, q_m , obtido para a amostra Pi-rc/1-1/900/1, cerca do dobro do valor obtido com o carvão comercial VP, foi justificado considerando um melhor empacotamento das espécies de iopamidol na estrutura porosa da amostra, que possui uma distribuição de tamanho de microporos contínua.

IX.2.4 Estudo preliminar de regeneração de carvões saturados com paracetamol e iopamidol

Considerando os custos dos carvões ativados – em média de 2 €/ton (Girods *et al.*, 2009), e podendo atingir 16 €/ton (Vanreppelen *et al.*, 2011) – na fase final da presente investigação foi considerado interessante realizar um estudo preliminar de regeneração térmica de alguns carvões preparados. A escolha deste tipo de regeneração baseou-se no facto desta ser a tecnologia de regeneração mais comum a nível industrial (Guo e Du, 2012).

Uma vez que este foi apenas um estudo preliminar, as condições experimentais utilizadas foram seleccionadas de acordo com os procedimentos referidos na literatura (Cazzeta *et al.*, 2013). Pretendeu-se deste modo testar a regeneração de um carvão derivado do resíduo de ciclone proveniente da gasificação de pinho, após saturação com uma molécula pequena (paracetamol) e uma molécula mais volumosa (iopamidol). O carvão seleccionado foi o Pi-rc/1:1/900/1 por ter sido, entre os materiais ensaiados para os dois compostos, o que mostrou melhor desempenho. Para efeitos de comparação foi ainda utilizado o carvão comercial NS, fornecido pela Salmon & Cia (Norit).

IX.2.4.1 Procedimento experimental

Ensaios de adsorção em fase líquida

O carvão Pi-rc/1:1/900/1 e o carvão comercial NS foram saturados com soluções (240 mg dm^{-3}) de paracetamol e iopamidol. O procedimento seguido, foi efetuado de acordo com o descrito na secção VIII.3.1.1, utilizando as seguintes condições experimentais: massa de adsorvente – 20 mg; e volume de solução – 67 cm^3 . Os ensaios foram realizados em erlenmeyer de 100 cm^3 com uma velocidade de agitação de 410 rpm. Após agitação durante 17 e 48 h no caso dos ensaios com, respetivamente, o paracetamol e iopamidol, a concentração residual dos solutos foi determinada por espectrometria de UV-vis de acordo com os procedimentos anteriormente descritos. Os carvões ativados saturados foram secos a 100°C durante a noite. A regeneração dos materiais secos foi efetuada de acordo com o procedimento que será descrito seguidamente.

Ensaios preliminares de regeneração térmica dos carvões ativados

Os carvões ativados foram regenerados num forno horizontal da Thermolyne (modelo 21100, ver Figura VIII. 3) sob fluxo de N_2 ($5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Seguiu-se o procedimento descrito em

(Cazzeta *et al.*, 2013), tendo por isso os tratamentos de regeneração térmica sido a 600 °C durante 1 h. As amostras regeneradas termicamente foram designadas de acordo com a expressão: *Carvão ativado / Temperatura de regeneração (°C) / Tempo (h) – número de ciclo*

Por razões de simplificação de nomenclatura, o carvão ativado Pi-rc/1:1/900/1 será designado nesta secção de Pi-rc-900.

A perda de massa de amostra obtida após a regeneração, foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad \text{Equação VIII. 3}$$

onde m_1 é a massa de amostra antes de ser regenerada e, m_2 é a massa de amostra obtida após regeneração.

A monitorização da porosidade dos carvões após regeneração térmica, foi efetuada por adsorção de N₂ a -196 °C, de acordo com o procedimento descrito no Anexo A.12.

Depois de regeneradas, as amostras foram utilizadas novamente como adsorventes de paracetamol e iopamidol seguindo-se o procedimento descrito anteriormente.

IX.2.4.2 Discussão de resultados

Os resultados das quantidades de fármaco adsorvidas nos carvões após os ciclos de regeneração estão apresentados na Figura IX.19. Os valores mostram que o melhor desempenho das amostras foi conseguido para a adsorção de iopamidol. Apesar disso, independentemente do composto testado, atendendo apenas aos valores de q_m pode considerar-se que a metodologia selecionada permitiu apenas um ciclo de regeneração do carvão produzido no laboratório, não tendo sido verificada nenhuma remoção após o segundo ciclo de regeneração. Pelo contrário, os resultados obtidos pela aplicação do carvão NS, especialmente para remoção de iopamidol, demonstram que mesmo após três ciclos de regeneração, a porosidade do carvão retém ainda algum composto (125 mg g⁻¹).

A comparação dos resultados obtidos com os presentes na literatura, permite verificar que o carvão Pi-rc-900 apresenta um desempenho menos favorável do que o apresentado pelos carvões utilizados por Ledesma *et al.* (2014) que, a partir dos resultados de adsorção de azoto obtidos em carvões comerciais regenerados após saturação com *p*-nitrofenol, concluem ser possível utilizar os materiais ao fim de 5 ciclos de regeneração a 900 °C.

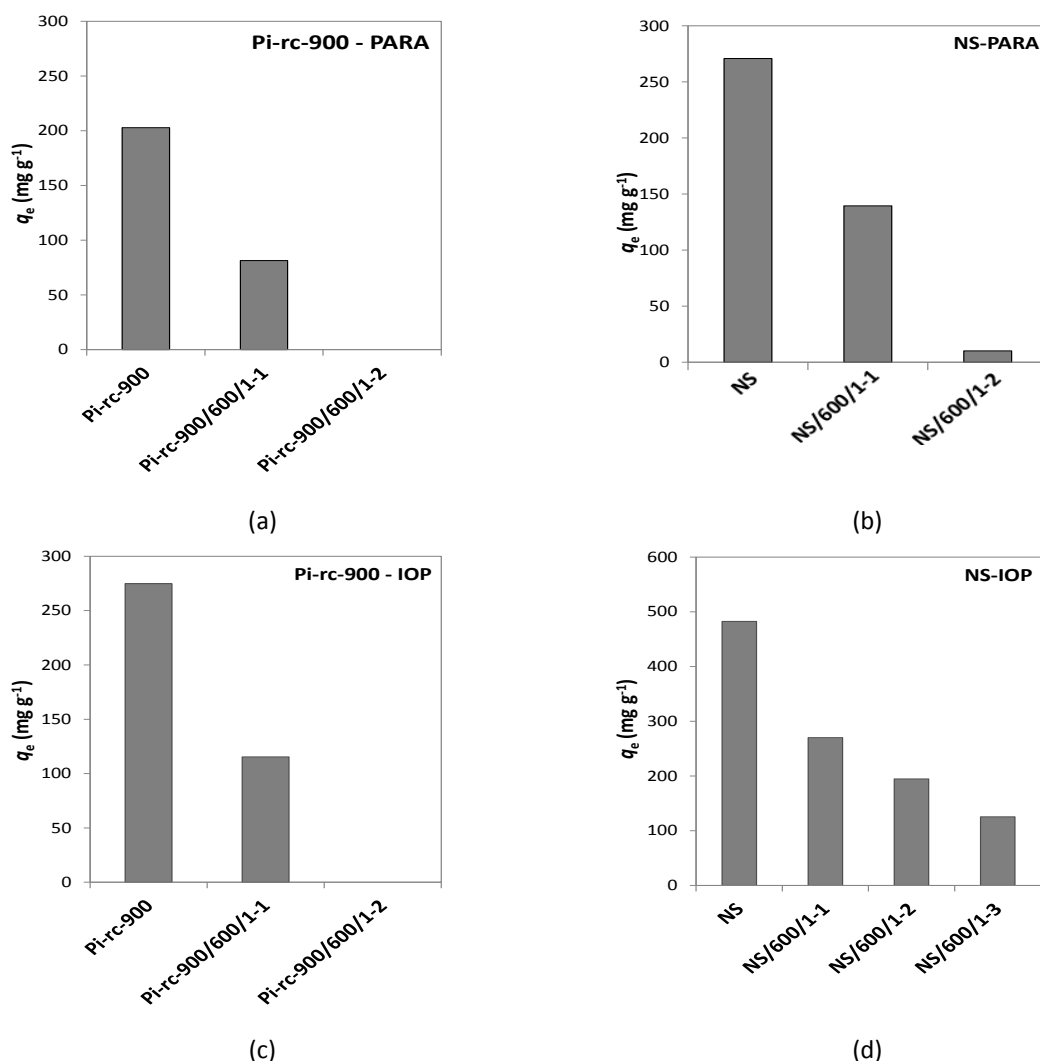


Figura IX. 19 Quantidade de compostos farmacêuticos adsorvida nos carvões ativados mencionados (barras) e perdas de massa verificadas durante os ensaios de regeneração (pontos). Adsorção de paracetamol nos carvões (a) Pi-rc-900 e (b) NS originais e após regeneração. Adsorção de iopamidol nos carvões (c) Pi-rc-900 e (d) NS originais e regenerados ($C_0 = 240 \text{ mg dm}^{-3}$, 20 mg de carvão para 67 cm³ de solução).

A perda de capacidade de adsorção das amostras, verificada especialmente na amostra Pi-rc-900 ao fim de dois ciclos de regeneração, poderá estar associada ao enriquecimento da matriz carbonácea na fração mineral da amostra. Assim, pode assumir-se que ao fim de dois ciclos de regeneração esta amostra deverá ser constituída maioritariamente por cinza que, como demonstrado anteriormente, por si só não adsorve nenhum dos compostos farmacêuticos testados, justificando as quantidades nulas de paracetamol e iopamidol adsorvidas no carvão Pi-rc-900 após o segundo ciclo de regeneração.

A fracção mineral terá seguramente um efeito catalisador na decomposição da matriz carbonácea, que se irá acentuar com o aumento do teor em cinzas em consequência dos tratamentos. As perdas de massa verificadas, por exemplo, após dois ciclos de regeneração do carvão Pi-rc-900 e NS saturados com paracetamol, indicam que de facto o teor em cinzas é um parâmetro importante quando se considera o processo de regeneração. A amostra

Pi-rc-900, com um conteúdo em cinza > 50 %, sofre uma perda de massa de ≈ 70 %, enquanto que o carvão NS, com um teor em cinza de 13 % (Mestre, 2009) apresenta uma perda de massa de 40 %.

Considerando o caso particular de adsorção de paracetamol, demonstrou-se anteriormente que no caso do carvão Pi-rc-900 este é um processo bastante energético. Por outro lado, a molécula apresenta uma afinidade bastante elevada para a superfície do carvão NS. Deste modo, os resultados agora obtidos podem indicar que o tratamento térmico pode não ser suficiente para eliminar as moléculas que se encontram fortemente adsorvidas, nem os eventuais compostos intermediários que se formam devido à decomposição térmica. Esta interpretação está de acordo com os dados da literatura (Ledesma *et al.*, 2014) e pode, juntamente com enriquecimento da matriz na sua fração mineral, ser a causa da perda de capacidade de adsorção do carvão.

A porosidade das amostras regeneradas após saturação com paracetamol e iopamidol foi monitorizada por adsorção de N_2 a -196 °C (ver Tabelas B.53 à B.61 e Figura B.3 do Anexo B.7) de acordo com a metodologia apresentada no Anexo A.12. Os parâmetros texturais foram estimados de acordo com a metodologia descrita anteriormente, e estão apresentados na Tabela IX. 11, demonstrando que, em consequência dos tratamentos de regeneração, as amostras apresentam uma elevada perda de capacidade de adsorção. Estes resultados estão de acordo com o decréscimo das quantidades adsorvidas nos ensaios em fase líquida, verificando-se que independentemente do composto farmacêutico considerado, após a primeira regeneração há uma perda de aproximadamente 60 % nos valores de q_m no caso do carvão Pi-rc-900, e 45 % quando se testa o carvão NS. A análise da Tabela IX. 11 demonstra ainda que, no caso da regeneração do carvão derivado de Pi-rc, a porosidade da amostra obtida após dois ciclos de regeneração é muito incipiente, demonstrando o enriquecimento da amostra na sua fração mineral, derivado das elevadas perdas de massa verificadas para este ciclo (≈ 70 %).

Os resultados deste estudo preliminar do processo de regeneração indicam que o processo é bastante complexo e para uma eventual otimização deverá ser estudada a influência da fração mineral das amostras e da sua composição na regeneração dos carvões. Para esclarecer estas dúvidas será necessário efetuar um estudo de detalhado que poderá ser complementado pela utilização de técnicas experimentais adicionais às utilizadas.

Tabela IX. 11 Parâmetros texturais e rendimentos de regeneração das amostras de Pi-rc-900 e NS originais e regeneradas após saturação com paracetamol e iopamidol.

Amostra	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Método α_s		
			$V_{\alpha \text{ total}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\alpha \text{ ultra}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\alpha \text{ super}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Pi-fa	850	0.13	0.35	0.03	0.31
NS	1045	0.31	0.40	0.00	0.40
<i>Ciclos de regeneração após saturação com paracetamol</i>					
Pi-fa/600/1-1	350	0.09	0.14	0.03	0.11
Pi-fa/600/1-2	78	0.06	0.02	0.00	0.02
NS/600/1 - 1	641	0.29	0.23	0.00	0.23
NS/600/1 - 2	226	0.19	0.14	0.00	0.05
<i>Ciclos de regeneração após saturação com iopamidol</i>					
Pi-fa/600/1-1	506	0.07	0.21	0.05	0.16
Pi-fa/600/1-2	184	0.02	0.08	0.02	0.06
NS/600/1 - 1	546	0.34	0.18	0.00	0.18
NS/600/1 - 2	442	0.22	0.14	0.00	0.14
NS/600/1 - 3	264	0.13	0.09	0.00	0.09

IX.2.4.3 Conclusões parciais

A abordagem adotada neste estudo considerou a metodologia seguida na literatura. Contudo, não se verificou um bom compromisso entre as quantidades de composto farmacêutico adsorvido e a perda de massa verificada após a regeneração das amostras, tendo-se considerado que a matéria mineral, especialmente no caso do carvão Pi-rc-900, terá um influência significativa na regeneração desta amostra.

Os resultados obtidos permitem concluir que a realização deste trabalho está longe de estar acabada sendo necessário adotar-se uma abordagem mais académica, a qual será conseguida pela utilização de técnicas, como por exemplo, de termogravimetria analítica e espectroscopia de infravermelho. A realização dos ensaios de regeneração irá portanto continuar, visando a aquisição de conhecimento científico que possa contribuir para a redução de, não só os custos de produção dos carvões ativados, como também dos impactos ambientais associados à descarga dos materiais contaminados.

Capítulo X

CONCLUSÕES

O estudo apresentado na presente dissertação permitiu demonstrar as potencialidades de ambos os tipos de resíduos sólidos (de leito e de ciclone) produzidos nos sistemas de gasificação em leito fluidizado, como precursores de carvões ativados por ativação química com K_2CO_3 .

A interpretação dos resultados obtidos demonstrou que, independentemente do tipo de resíduo, a utilização de temperaturas mais elevadas (800 – 900 °C), associadas a uma também elevada quantidade de K_2CO_3 (razão mássica precursor: K_2CO_3 de 1:3), originam o desenvolvimento de uma rede porosa essencialmente constituída por microporos largos (supermicroporos) e mesoporos. Este desenvolvimento de porosidade foi particularmente acentuado nos carvões produzidos a partir dos resíduos provenientes da gasificação de biomassa (pinho), comparativamente com os materiais obtidos pela ativação dos resíduos provenientes da gasificação de carvão de Puertollano (combustível fóssil), ou da mistura de carvão com biomassa. Com efeito, foi apenas pela utilização de resíduos da gasificação de pinho que se conseguiu atingir um desenvolvimento poroso que levou à obtenção de amostras com $A_{BET} = 1509 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (resíduo de leito) e $1171 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (resíduo de ciclone).

As características iniciais dos resíduos de leito (nomeadamente elevado conteúdo em cinza, 50 – 23 %, e em matéria volátil, 18 – 24 %) permitiram considerar a influência de dois tipos de pré-tratamentos (desmineralização e térmico) no desenvolvimento de porosidade dos materiais.

O tratamento de desmineralização efetuado no precursor, promoveu a obtenção de um carvão com um porosidade bastante desenvolvida: $A_{BET} = 911 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (amostra desmineralizada, CP40Pi-rl-d/1:3/700/1) e $306 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (amostra não desmineralizada, CP40Pi-rl/1:3/700/1). No entanto, os resultados mostraram que a utilização de resíduos não tratados, nomeadamente os provenientes da gasificação de pinho, permitiram também a obtenção de amostras com um desenvolvimento textural bastante acentuado, atingindo valores de $A_{BET} = 1509 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (amostra Pi-rl/1:3/800/2). Deste modo, não se considerou viável a realização de desmineralização prévia pois estaria a aumentar-se o número de passos experimentais implicando a utilização de ácidos concentrados bastante tóxicos, como é o caso do HF. Além disso, os resultados de adsorção em fase aquosa, provaram que, por si só, as cinzas não adsorvem nenhum composto farmacêutico, não contribuindo assim de forma negativa para o desempenho dos materiais em fase aquosa.

A realização de um tratamento térmico prévio foi igualmente considerada uma opção não viável no processo de produção de carvões ativados, pois o carvão preparado a partir de uma amostra previamente tratada a 900 °C em atmosfera inerte, apresentou um valor de área superficial específica que é metade do valor obtido pela utilização do resíduo não tratado ($A_{BET} = 758 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1509 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para, respetivamente, a amostra Pi-rl-t/1:3/800/2 e

Pi-rl/1:3/800/2). Provou-se também que a mobilidade da fração orgânica para a fase aquosa era muito reduzida ($COT < LQ = 1,0 \text{ mg dm}^{-3}$).

A aplicação de alguns carvões ativados, derivados de resíduos de leite e ciclone, como adsorventes de compostos farmacêuticos em fase aquosa permitiu verificar que os materiais produzidos em laboratório apresentaram um desempenho idêntico, ou mesmo melhor, do que carvões comerciais usualmente utilizados em processos de descontaminação de água.

No que respeita ao processo de adsorção de cafeína, os resultados permitiram concluir que a afinidade da molécula para a superfície dos carvões parece ser determinada pela química de superfície das amostras. Por outro lado, as elevadas capacidades de adsorção obtidas para os carvões Pi-rl/1:1/800/2 e Pi-rl/1:3/800/2 ($q_m = 500,0$ e $476,0 \text{ mg g}^{-1}$, respetivamente) foram relacionadas com as distribuições de tamanho de microporos dos materiais. Distribuições contínuas e com poros em toda a gama de diâmetros são essenciais para que se consiga maximizar o empacotamento da molécula na microporosidade das amostras, o qual é igualmente facilitado pelas pequenas dimensões da molécula de cafeína.

Os resultados obtidos relativamente ao processo de adsorção de paracetamol permitiram concluir que a presença de uma microporosidade constituída essencialmente por supermicroporos é o fator que determina a velocidade inicial do processo. Os resultados de equilíbrio (capacidade da monocamada e afinidade) foram interpretados pela relação entre as distribuições de tamanho de microporos e as dimensões críticas do dímero (espécie predominante em solução nas condições experimentais, *i.e.* $\text{pH} \approx 5$), tendo-se provado que a coincidência entre o máximo da distribuição de microporos, na região de diâmetros de poros mais estreitos, e a dimensão crítica do dímero determina a afinidade do carvão para a adsorção da molécula.

O estudo do efeito da temperatura no processo de adsorção de paracetamol, efetuado pela utilização de diversos carvões com propriedades texturais distintas, mostrou todas as dependências possíveis da capacidade de adsorção com o aumento de temperatura de 20 para 40 °C. No caso dos carvões Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1, verificou-se que o aumento de 20 °C se traduziu num efeito positivo na quantidade adsorvida, o que não era esperado considerando um simples processo de adsorção. A obtenção dos parâmetros cinéticos demonstrou a existência de velocidades de adsorção mais baixas para temperaturas mais elevadas, demonstrando que o aumento verificado não é devido ao aumento da difusão das moléculas a temperaturas mais elevadas. A aplicação de métodos eletrónicos de DFT permitiu estimar as conformações possíveis do dímero de paracetamol correspondentes a uma variação de 20 °C, tendo-se provado a existência de duas conformações planares, com uma estabilidade inferior às conformações não planares. Provou-se que a barreira energética associada à formação destas conformações (70 e 20 kJ mol^{-1}) não poderia ser ultrapassada

pelo ganho energético correspondente a uma variação de temperatura de 20 °C (7 kJ mol^{-1}). Contudo, pelo cálculo dos calores isostéricos associados ao processo de adsorção, que permitiram quantificar o ganho energético (endotérmico) do sistema em cerca de 40 kJ mol^{-1} , verificou-se que no sistema reacional haveria energia suficiente para alterar a geometria do dímero para uma das formas planares, permitindo o seu acesso aos microporos mais estreitos, e explicando assim o aumento das quantidades adsorvidas com a temperatura. Este estudo permitiu concluir que, quando os carvões ativados possuem distribuições contínuas em toda a gama de microporosidade, a adsorção de paracetamol segue o esperado comportamento termodinâmico de um simples processo de adsorção.

Os carvões produzidos pelo resíduo de ciclone derivado de pinho demonstraram ter aptidão não só para a remoção de moléculas pequenas como é o caso do paracetamol, como também para remover moléculas mais volumosas, como o iopamidol. Os resultados experimentais demonstraram que a velocidade inicial do processo de adsorção de iopamidol não é determinada apenas pela existência de elevados volumes de mesoporos, mas essencialmente pela sua distribuição de tamanho, sendo importante a existência de uma distribuição larga de mesoporos. A capacidade de adsorção dos materiais é determinada não só com o desenvolvimento mesoporoso das amostras, mas também pela presença de um elevado volume de supermicroporos ($V_{\alpha \text{ super}} + V_{\text{meso}}$). Os resultados deste estudo corroboraram os obtidos por outros autores (Mestre *et al.*, 2014), na medida em que a utilização de amostras com poros na gama de 1,2 a 2 nm permitiu a obtenção de isotérmicas de apenas um patamar, indicando que todas as espécies de iopamidol (monómero, dímero e trímero) conseguem aceder à microporosidade das amostras.

Por último, foi realizado um estudo preliminar de regeneração de um carvão derivado do resíduo de ciclone de pinho (Pi-rc/1:1/900/1). A metodologia seguida foi escolhida com base em informação presente na literatura. Contudo, os resultados obtidos conduziram ao aparecimento de muitas dúvidas, nomeadamente, sobre a influência da fração mineral das amostras e da sua composição na regeneração dos carvões. Deste modo, deverá adotar-se uma abordagem mais académica, recorrendo a diversas técnicas, como por exemplo, de termogravimetria analítica e espectroscopia de infravermelho.

Numa perspetiva de sustentabilidade e de modo a explorar ao máximo as potencialidades dos resíduos carbonosos de gasificação como precursores de carvões ativados, o estudo de regeneração irá pois continuar, visando a aquisição de conhecimento científico que possa contribuir para a redução de, não só os custos de produção dos carvões ativados, como também dos impactos ambientais associados à descarga dos materiais contaminados.

Capítulo XI

PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO

Com o término deste estudo, surgiram algumas questões relativas aos resultados obtidos, que poderão ser esclarecidas com a realização de alguns trabalhos futuros.

Deste modo, na sequência dos resultados do estudo preliminar de regeneração, prevê-se a utilização de técnicas complementares, nomeadamente termogravimetria (TG), espectroscopia fotoeletrónica de raios-X (XPS) e espectroscopia de infra-vermelho difusa com transformada de Fourier (DRIFT), com vista a uma possível otimização do processo.

Para fechar o ciclo de valorização dos resíduos carbonosos de gasificação como precursores de carvões ativados está prevista a realização de um estudo de viabilidade económica. O levantamento de dados necessários a este estudo, nomeadamente tipo de equipamentos utilizados, capacidade de produção e custos de investimento, já começou a ser efetuado. Contudo, por razões de limitação temporal, este estudo não foi terminado ficando assim previsto como um trabalho futuro.

As potencialidades dos carvões ativados de resíduos carbonosos de gasificação poderão ainda ser avaliadas mediante estudos de adsorção de outros compostos farmacêuticos, nomeadamente o diclofenaco (anti-inflamatório e analgésico) e o 17 α -etinilestradiol (hormona contraceptiva), ambos incluídos na lista de vigilância publicada na Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu.

Os estudos de adsorção em fase aquosa deverão ainda considerar a influência de parâmetros de qualidade da água (pH, dureza, força iónica, tipo de catiões, aniões e matéria orgânica natural) no processo de adsorção de fármacos, utilizando os carvões ativados produzidos a partir dos resíduos carbonosos de gasificação ou de outro tipo de resíduo com características adequadas a este tipo de valorização.

Capítulo XII

BIBLIOGRAFIA

- Acemioğlu B., 2004. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 274(2), 371-379.
- Acuña V., Schiller D.V., García-Galán M.J., Rodríguez-Mozaz S., Corominas L., Petrovic M., Poch M. *et al.*, 2014. Occurrence and in-stream attenuation of wastewater-derived pharmaceuticals in Iberian rivers. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.067.
- Addoun A., Dentzer J. e Ehrburger P., 2002. Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates. *Carbon* 40(7), 1140-1143.
- Adinata D., Daud W.M.A.W. e Aroua M.K., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresource Technology* 98(1), 145-149.
- Aineto M., Acosta A., Rincón J.M. e Romero M., 2005. Production of Lightweight Aggregates from Coal Gasification Fly Ash and Slag. *World of Coal and Ash (WOCA)*, no link <http://www.flyash.info/2005/7ain.pdf> acedido em 23 de Abril de 2014.
- Ahmadpour A. e Do D.D., 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 34(4), 471-479.
- Ahmaruzzaman M., 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36(3), 327-363.
- Aksakal O. e Uzun H., 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials* 181(1-3), 666-672.
- Alcañiz-Monge J., Carzola-Amorós D. e Linares-Solano A., 1998. *Fibras de carbón: Preparación y aplicaciones*. Publicaciones de la Universidad de Alicante.
- Álvarez M.B.C., 2009. *Depuración de efluentes contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbones ativados: Evaluación del processo de adsorción*. Oviedo: Universidad de Oviedo, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
- Amin N.K., 2009. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 165(1-3), 52-62.
- Andrade M.A., Carmona R.J., Mestre A.S., Matos J., Carvalho A.P e Ania C.O., 2014. Visible light driven photooxidation of phenol on TiO_2/Cu -loaded carbon catalysts. *Carbon* 76, 183-192.
- Ania C.O., Seredvch M., Rodríguez-Castellón E. e Badosz T.J., 2014. Visible light driven photoelectrochemical water splitting on metal free nanoporous carbon promoted by chromophoric functional groups. *Carbon* 79, 432-441.

- Arena U., 2012. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification – A review. *Waste Management* 32(4), 625-639.
- Arroyo F., Font O., Fernández-Pereira C., Querol X., Juan R., Ruiz C. e Coca P., 2009. Germanium Recovery from gasification fly ash: Evaluation of end-products obtained by precipitation methods. *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3), 582-588.
- ASTM D 5373 – 93 (Reapproved 1997), Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001.
- ASTM D 4239 – 14 Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001.
- ASTM D 3682 – 13 Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001.
- Aukidy M.A., Verlicchi P., Jelic A., Petrovic M. e Barceló D., 2012. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. *Science of The Total Environment* 438, 15-25.
- Babel S. e Kurniawan T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials B* 97(1-3), 219-243.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M. e Adrian D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33(11), 2469-2479.
- Bandosz T.J. e Ania C.O., 2006. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Em T.J. Bandosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, Vol. 7, 159-229.
- Bansal R.C., Donnet J.B. e Stoeckli R., 1988. *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker.
- Balsamo M., Budinova T., Erto A., Lancia A., Petrova B., Petrov N. e Tsyntsarski B., 2013. CO₂ adsorption onto synthetic activated carbon: Kinetic thermodynamic and regeneration studies. *Separation and Purification Technology* 116, 214-221.
- Basu P., 2006. *Combustion and Gasification Fluidized Beds*. Taylor e Francis Group, 63, 74-76.
- Bhatnagar A. e Sillanpää M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. *Chemical Engineering Journal* 157(2-3), 277-296.

- Becke A. D. J., 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* 98(7), 5648.
- Belgiorno V., Feo F.D., Rocca C.D. e Napoli R.M.A., 2003. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management* 23(1), 1-15.
- Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R. e Loge F.J., 2005. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122(3), 195-204.
- Benson S. A., Erickson T. A., Zygarlicke C. J., O'Keefe C. A., Katrinak K. A., Allen S. E., Hassett D. J. e Hauserman W. B., 1996. *Trace Metal Transformation in Gasification*. proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems'96 Review Meeting, Morgantown, West Virginia, July 16-18, no link <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>, acedido em 12 de Junho de 2014.
- Bexiga A.S.C., 2008. Preparação de carvões activados a partir de resíduos sólidos – Adsorção de paracetamol. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica apresentada na Universidade Nova de Lisboa.
- Bouchelta C., Medjram M.S., Zoubida M., Chekkat F.A., Ramdane N. e Bellat J.P., 2012. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 215-222.
- Boudrahem F., Aissani-Benissad F. e Aït-Amar H., 2009. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management* 90(10), 3031-3039.
- Bound J.P. e Voulvoulis N., 2006. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Research* 40(15), 2885-2892.
- Boxall A.B.A., 2008. Fate of veterinary medicines applied to soils. Em Kümmerer K. (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*. (Third Edition) Heidelberg: Springer-Verlag, 103-119.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E. e Teller E., 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62(7), 1723-1732.
- Brunauer S., Emmett P.H. e Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60(2), 309-319.

- Budinova T., Savova D., Tsyntsarski B., Ania C.O., Cabal B., Parra J.B. e Petrov N., 2010. Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 181(8), 335-342.
- Budinova T., Ekinici E., Yardim F., Grimm A., Björnbom E., Minkova V. e Goranova M., 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation. *Fuel Processing Technology* 87(10), 899-905.
- Buerge I.J., Poiger T., Müller M.D. e Buser H.R., 2003. Caffeine, an antropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science e Technology* 37(4), 691-700.
- Bui T.J. e Choi H. 2010. Influence of ionic strength, anions, cations and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica. *Chemosphere* 80(7), 681-686.
- Cabrita I., Ruiz B., Mestre A.S., Fonseca I.M., Carvalho A.P. e Ania C.O., 2010. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chemical Engineering Journal* 163(3), 249-55.
- Cagnon B., Py X., Guillot A. e Stoeckli F., 2003. The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* 57(3), 273-282.
- Campinas, M. e Rosa, M.J., 2006. The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. *Journal of Colloid and Interface Science* 299(2), 520-529.
- Carmona E., Andreu V. e Picó Y., 2014. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Science of The Total Environment* 484, 53-63.
- Carvalho A.P., Mestre A.S., Andrade M. e Ania C.O., 2013. Ibuprofen in the aquatic environment: occurrence, ecotoxicity and water remediation technologies. Em *Ibuprofen: Clinical Pharmacology, Medical uses and Adverse Effects*. Nova Science Pulishers, Inc., 1-84.
- Carvalho A.P., Mestre A.S., Haro M. e Ania C.O., 2012. Advanced Methods for the removal of acetaminophen from Water. Em *Acetaminophen: Properties, Clinical Uses and Adverse Effects*. Nova Science Publishers, Inc., 57-105.
- Carvalho A.P., Mestre A.S., Pires J., Pinto M.L. e Rosa M.E., 2006. Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the adsorption of organic vapors. *Microporous and Mesoporous Materials* 93(1-3) 226-231.

- Carvalho A.P., Gomes M., Mestre A.S., Pires J. e Carvalho M.B., 2004. Activated carbons from cork waste by chemical activation with K_2CO_3 . Application to adsorption of natural gas components. *Carbon* 42(3), 667-691.
- Carvalho A.P., Cardoso B., Pires J. e Carvalho M.B., 2003. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon* 41(14), 2873-2884.
- Cazetta A.L., Junior O.P., Vargas A.M.M., Silva A.P., Zou X., Asefa T. e Almeida V.C., 2013. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101, 53-60.
- Çeçen F., 2011. Water and Wastewater Treatment: Historical Perspective of Activated Carbon Adsorption and its Integration with Biological Processes. Em Çeçen F. e Aktas O. (Ed.), *Activated carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1ª ed., 1-3.
- Chimenos J.M., Fernández A.I., Zermeno R.V., Font O., Querol X. e Coca P., 2013. Arsenic and antimony removal by oxidative aqueous leaching of IGCC fly ash during germanium extraction. *Fuel* 112, 450-458.
- Choma J. e Jaroniec M., 2006. Characterization of Nanoporous Carbons by Using Gas Adsorption Isotherms. Em T.J. Bandoz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, Vol. 7, 107-158.
- Chuah T.G., Jumasiah A., Azni I., Katayon S. e Choong S.Y.T., 2005. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination* 175(3) 305-316.
- Cloirec P.L. e Faur C., 2006. Adsorption of organic compounds onto activated carbon – applications in water and air treatments. Em T.J. Bandoz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York Ltd., 375-420.
- Collado N., Rodríguez-Mozaz S., Gros M., Rubirola A., Barceló D., Comas J., Rodríguez-Roda I. *et al.*, 2014. Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system. *Environmental Pollution* 185, 202-212.
- Collot A., 2006. Matching gasification technologies to coal properties. *International Journal of Coal Geology* 65(3-4), 191-212.
- Corcoll N., Acuña V., Barceló D., Casellas M., Guasch H., Huerta B. e Petrovic M., 2014. Pollution-induced community tolerance to non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in fluvial biofilm communities affected by WWTP effluents. *Chemosphere* 112, 185-193.

- Cordero D.J., Heras F., Morales N.A., Gilarranz M.A. e Rodriguez J.J., 2013. Porous structure and morphology of granular chars from flash and conventional pyrolysis of grape seeds. *Biomass and Bioenergy* 54, 123-132.
- C-Tech Innovation Ltd., 2003. *Thermal methods of municipal waste treatment*. report of the Biffaward Programme on Sustainable Resources Use, UK, no link <http://www.ctechinnovation.com/thermal.pdf>, acedido em 22 de Julho de 2014.
- Dabrowski A., 2001. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93(1-3), 135-224.
- Daci M.N., Daci N.M., Zeneli L., Gashi S. e Hoxha D., 2011. Coal ash as adsorbent for heavy metal ions in standard solutions, industrial wastewater and streams. *Ecohydrology & Hydrology* 11(1-2), 129-132.
- Dai G., Wang B., Huang J., Dong R., Deng S. e Yu G., 2015. Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China. *Chemosphere* 119, 1033-1039.
- Darkrim F.L., Malbrunot P. e Tartaglia G.P., 2002. Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy* 27(2), 193-202.
- Darmstadt H.D., Garcia-Perez M., Chaala A., Cao N. e Roy C., 2001. Co-pyrolysis under vacuum of sugar cane bagasse and petroleum residue: Properties of the char and activated char products. *Carbon* 39(6), 815-825.
- Daughton C.G., 2004. Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review* 24(7-8), 711-732.
- De M., Azargohar R., Dalai A.K. e Shewchuk S.R., 2013. Mercury removal by bio-char based modified activated carbons. *Fuel* 103, 570-578
- Decreto-lei n.º 183/2009 de Agosto de 2009, Diário da República série I-A n.º 153 de 10 de Agosto de 2009.
- DEFRA – Department for Environment, Food & Rural Affairs – UK government, 2013. *Incineration of Municipal Solid Waste*. no link <http://www.gov.uk/government/publications/incineration-of-municipal-solid-waste>, acedido em 22 de Julho de 2014.
- Deng H., Li G., Yang H., Tang K. e Tang J., 2010. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal* 163(3), 373-381.
- Denoyel R., Rouquerol F. e Rouquerol J., 2008. Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. Em E.J. Bottani & J.M.D. Tascón (Ed.), *Adsorption by Carbons*. Oxford: Elsevier Ltd., 289-293.

- Dermibas A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3), 1-9.
- Devi T. G. e Kannan M. P., 2000. Gasification of Biomass Chars in Air – Effect of Heat Treatment Temperature. *Energy & Fuels* 14, 127-130.
- Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho n.º 2013/39/EU de 12 de Agosto de 2013; JOCE n.º L 226/1 de 24.08.2013.
- Diretiva do Conselho 1999/31/CE de 26 de Abril de 1999, JOCE n.º L 182/1 de 16.07.1999.
- Donnet J.B., Wang T.K., Rebouillat e Peng J.C.M., 1990. *Carbon Fibers*. New York: Marcel Dekker, 3ª ed.
- Dubinin M.M. e Stoeckli H.F., 1980. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 75(1), 34-42.
- Eberhardt T.L. e Pan H., 2012. Elemental analysis of chars isolated from a biomass gasifier fly ash. *Fuel* 96, 600-603.
- Ehrburger P., Addoun F. e Donnet J.B., 1988. Effect of mineral matter of coals on the microporosity of charcoals. *Fuel* 67(9), 1228-1231.
- EN 12457-2:2002. Characterization of Waste Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste materials and Sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg with particle size below 4 mm. CEN/TC 292/WG 2.
- EN 13656:2002. Characterization of Waste - Microwave Assisted Digestion with Hydrifluoric, Nitric and Hydrochloric Acid Mixture for Subsequent Determination of Elements. CEN/TC 292.
- Fang T.H., Nan F.H., Chin T.S. e Feng, H.M., 2012. The occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the effluents of a major sewage treatment plant in Northern Taiwan and the receiving coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 64(7), 1435-1444.
- Fernández C., Beltrán E.M. e Tarazona J.V., 2014. *Pharmaceuticals Effects in the Environment*. Encyclopedia of Toxicology, Third Edition, 844-848.
- Fernández-Pereira C., de la Casa J. A., Gómez-Barea A., Arroyo F., Leiva C. e Luna Y., 2011. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel* 90(1), 220-232.
- Ferrando-Climent L., Collado N., Buttiglieri G., Gros M., Rodríguez-Roda I., Rodríguez-Mozaz S. e Barceló D., 2012. Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment. *Science of The Total Environment* 438, 404-413.

- Firmino P.I.M., Silva M.E.R., Cervantes F.J. e Santos A.B., 2010. Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. *Bioresource Technology* 101(20), 7773-7779.
- Fklder E., Grandi M., Pitre D. e Vittadini G., 1988. *Analytical Profiles of Drug Substances*. Academic Press.
- Font O., Moreno N., Díez S., Querol X., Soler A.L., Coca P. e Peña F.G., 2009. Differential behaviour of combustion and gasification fly ash from Puertollano Power Plants (Spain) for the synthesis of zeolites and silica extraction. *Journal of Hazardous Materials* 166(1), 94-102.
- Font O., Querol X., Juan R., Casado R., Ruiz C. R., Soler A.L., Coca P. e Peña F. G., 2007. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 139(3), 413-423.
- Font O., Querol X., López-Soler A., Chimenos J.M., Fernández A.I., Burgos S. e Peña F.G., 2005. Ge extraction from gasification of fly ash. *Fuel* 84(11), 1384-1392.
- Foo K.Y. e Hameed B.H., 2012^a. Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation. *Bioresource Technology* 112, 143-150.
- Foo K.Y. e Hameed B.H., 2012^b. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K₂CO₃ activation using microwave heating. *Bioresource Technology* 111, 425-432.
- Foo K.Y. e Hameed B.H., 2012^c. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology* 104, 679-686.
- Foo K.Y. e Hameed B.H., 2012^d. Microwave-assisted regeneration of activated carbon. *Bioresource Technology* 119, 234-240.
- Foo K.Y. e Hameed B.H., 2012^e. A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal* 103-194, 404-409.
- Foo K.Y. e Hameed B.H., 2012^f. A rapid regeneration of methylene blue dye-loaded activated carbons with microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98, 123-128.
- Foo K.Y. e Hameed B.H., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation. *Bioresource and Technology* 102(20), 9794-9799.
- Frackowiak E. e Béguin F., 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39(6), 937-950.

- Fram M.S. e Belitz K., 2011. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment* 409(189), 3409-3417.
- Frédéric O. e Yves P., 2014. Pharmaceuticals in hospital wastewater: Their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent. *Chemosphere* 115, 31-39.
- Freedonia, 2014. World Activated Carbon to 2016 – Industry Market Research, Market Share, Market Size, Sales, Demand Forecast, Market Leaders, Company Profiles, Industry Trends. no link <http://www.freedoniagroup.com/World-Activated-Carbon.html><http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>,
 acedido em 12 de Junho de 2014
- Freundlich H. e Heller W., 1939. The adsorption of cis- and trans-azobenzene. *Journal of the American Chemical Society* 61(8), 2228-2230.
- Freundlich H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry* 57 470.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., *et al.*, 2009. Gaussian, Inc. Wallingford CT.
- Fu P., Hu S., Xiang J., Yi W., Bai X., Sun L. e Su S., 2012. Evolution of char structure steam gasification of the chars produced from rapid pyrolysis of rice husk. *Bioresource Technology* 114, 691-697.
- Furmaniak S., Terzyk A.P., Gauden P.A., Kowalczyk P. e Harris P.J.F., 2011. The influence of the carbon surface chemical composition on Dubinin-Astakhov equation parameters calculated from SF(6) adsorption data grand canonical Monte Carlo simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23(39), 395005.
- Galhetas M., Lopes H., Freire M., Abelha P., Pinto F. e Gulyurtlu I., 2012. Characterization, leachability and valorization through combustion of residual chars from gasification of coal with pine. *Waste Management* 32(4), 769-779.
- Gasification Technology Council, 2013. *Gasification, An Investment in our Energy Future*. in http://gasification.org/uploads/downloads/Final_whitepaper.pdf<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>,
 acedido em 12 de Junho de 2014.
- Gilbert R.M., 1984. Caffeine consumption. *Progress in Clinical and Biological Research* 158, 185-213.
- Giles C.H., Smith D. e Huitson A., 1974^a. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 47(3), 755-765.
- Giles C.H., D'Silva A.P. e Easton I.A., 1974^b. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science* 47(3), 766-778.

- Girods P., Dufour A., Fierro V., Rogaume Y., Rogaume C., Zoulalian A. e Celzard A., 2009. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterization and phenol adsorption capacities. *Journal of Hazardous Materials* 166(1), 491-501.
- Girón R.P., Ruiz B., Fuente E., Gil R.R. e Ruíz I.S., 2013. Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel* 114, 71-77.
- Global Industry Analysts Inc., 2014. Global Activated Carbon Market to Reach 2.3 Million Metric Tons by 2017, According to New Report by Global Industry Analysis, Inc. no link http://www.prweb.com/releases/activated_carbon/water_treatment/prweb8286149.htm<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>, acedido em 30 de Agosto de 2014.
- Global Information, 2014. Activated Carbon: Global Industry Markets and Outlook. 9th Edition 2013, no link <http://www.giiresearch.com/report/ros74442-acti-carbon.html><http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>, acedido em 30 de Agosto de 2014.
- Gómez-Barea A., Vilches L. F., Leiva C., Campoy M. e Fernández-Pereira C., 2009. Plant optimization and ash recycling in fluidised bed waste gasification. *Chemical Engineering Journal* 146(2), 227-236.
- Gómez M.J., Bueno M.J.M., Lacorte S., Fernández-Alba A.R. e Agüera A., 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66(6), 993-1002.
- Gómez M.J., Petrović M., Fernández-Alba A.R. e Barceló D., 2006. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal of Chromatography A* 1114(2), 224-233.
- González J. F., Román S., Encinar J. M. e Martínez G., 2009. Pyrolysis of various biomass and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85(1-2), 134-141.
- Graham M., 1999. *Optimization of Powdered Activated Carbon Application for Geosmin and MIB Removal*. America Water Works Association.
- Granatstein D.L., 2003. *Case study for waste-fuelled gasification project greve in Chianti, Italy*. For IEA Bioenergy Agreement – Task 36, Natural Resources Canada/CANMET Energy Technology Center (CETC), no link http://www.ieabioenergytask36.org/Publications/2001-2003/Case_Studies/Case_Study_on_Waste-fuelled_Gasification_Project.pdf<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>, acedido em 24 de Maio de 2014.
- Granberg R.A. e Rasmuson A.C., 1999. Solubility of Paracetamol in Pure Solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data* 44(6), 1391-1395

- Gregg S.J. e Sing K.S.W., 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. (2nd ed.) London: Academic Press Inc.
- Gregg S.J., Sing K.S.W., Stoeckli F. e Eds, 1979. *Characterization of Porous Solids*. London: Society of Chemical Industry.
- Grujić S., Vasiljčić T. e Laušević M., 2009. Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion-trap-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1216(25), 4989-5000.
- Guedidi H., Reinert L., Lévêque J.M., Soneda Y., Bellakhal N. e Duclaux L., 2013. The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. *Carbon* 54, 432-443.
- Guo Y. e Du E., 2012. The effects of thermal regeneration conditions and inorganic compounds on the characteristics of activated carbon used in power plant. 2012 International Conference on Future Electrical Power and Energy Systems, *Energy Procedia* 17(Part A), 444-449.
- Guo Y. e Rockstraw D.A., 2006. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation. *Carbon* 44(8), 1464-1475.
- Guo J. e Lua A. C., 1998. Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 46(2) 113-125.
- Gupta V.K., Mohan D., Sharma S. e Sharma M., 2000. Removal of basic dyes (Rhodamine B and Methylene Blue) from aqueous solutions using bagasse fly ash. *Separation Science and Technology* 35(13), 2097-2113.
- Gurten I.I., Ozmak M., Yagmur E. e Aktas Z., 2012. Preparation and characterization of activated carbon from waste tea using K_2CO_3 . *Biomass and Bioenergy* 37, 73-81.
- Hadoun H., Sadoui Z., Souami N., Sahel D. e Toumert I., 2013. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_3 chemical activation. *Applied Surface Science* 280, 1-7.
- Haghseresht F., Nouri S., Finnerty J.J e Lu G.Q., 2002. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *The Journal of Physical Chemistry B* 160(42), 10935-10943.
- Hameed B.H., Ahmad A.A. e Aziz N., 2009. Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 247(1-3), 551-560.
- Haykiri-Acma H., Yaman S. e Kucukbayrak S., 2006. Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture. *Energy Conversion and Management* 47(7-8), 1004-1013.

- Hayashi J.J., Toshihide H., Katsuhiko M. e Gomes V.G., 2002^a. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* 55(1), 63-68.
- Hayashi J., Horikawa T., Takeda I., Muroyama K. e Ani F.N., 2002^b. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . *Carbon* 40(13), 2381-2386.
- Hayashi J., Uchibayashi M., Horikawa T., Muroyama K. e Gomes V.G., 2002^c. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K_2CO_3 . *Carbon* 40(15), 2747-2752.
- Heberer T., Mechlinski A., Frank B., Knappe A., Massmann G., Pekdeger A., *et al.*, 2004. Field studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration. *Groundwater Monitoring & Remediation* 24(2), 70-77.
- Helble J. J., Mojtahedi W., Lyyräinen J. e Jokiniemi J., 1996. Trace element partitioning during coal gasification. *Fuel* 75(8), 931-939.
- Helleur R., Popovic N., Ikura M., Stanciulescu M. e Liu, 2001. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 813-824.
- Hernando M.D., Heath E., Petrovic M. e Barceló D., 2006. Trace-level determination of pharmaceuticals residues by LC-MS/MS in natural and treated waters: A pilot-survey study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385(6), 985-991.
- Higman C. e Burgt M., 2003. *Gasification*. Gulf Professional Publishing.
- Ho Y.S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* 136(3), 681-689.
- Ho Y.S., 2004^a. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59, 171-177.
- Ho Y.S., 2004^b. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* 42(10), 2115-2116.
- Ho Y.S. e McKay G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34(5), 451-465.
- Ho Y.S. e McKay G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection* 76(2), 183-191.
- Holt E. e Raivio P., 2006. Use of gasification residues in compacted concrete paving blocks. *Cement and Concrete Research* 36(3), 441-448.
- Hou W.G., Su Y.L., Sun D.J. e Zhang C.G., 2001. Studies on zero point of charge and permanent charge density of Mg-Fe hydrotalcite-like compounds. *Langmuir* 17(6), 1885-1888.

- Hsu T.C., Yu C.C. e Yeh C.M., 2008. Adsorption of Cu^{2+} from water using raw and modified coal fly ashes. *Fuel* 87(7), 1355-1359.
- Hsu L.Y. e Teng H., 2000. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology* 64(1-3), 155-166.
- Huang Y., Li S., Cheng J., Zhang X. e Cheng Y., 2014. Adsorption of Pb(II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using H_3PO_4 activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies. *Applied Surface Science* 293, 160-168.
- Huerta-Fontela M., Galceran M.T. e Ventura F., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research* 45(3), 1432-1442.
- IEA – International Energy Agency, 2013. *Tracking Clean Energy Progress 2013*. IEA Input to the Clean Energy Ministerial, no link http://www.iea.org/publications/TCEP_web.pdf <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>, acessado em 25 de Janeiro de 2014.
- Iijima S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56-58.
- Ilyushechkin A.Y., Roberts D.G., French D. e Harris D.J., 2012. *IGCC Solids Disposal and Utilisation*. Final Report for ANLEC project 5-0710-0065, Energy Technology – CSIRO.
- International Center for Diffraction Data. Power Diffraction File Alphabetical Index; International Center for Diffraction Data: Swarthmore PA, 1988.
- Ionannidou O. e Zabaniotou A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 11(9), 1966-2005.
- Ismadji S., Sudaryanto Y., Hartono S.B., Setiawan L.E.K. e Ayucitra A., 2005. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. *Bioresource Technology* 96(12), 1364-1369.
- Issabayeva G., Aroua M.K. e Sulaiman N.M.N., 2006. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresource Technology* 97(18), 2350-2355.
- Jossens L., Prausnitz J.M., Fritz W., Schlünder E.U. e Myers A.L., 1978. Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Science* 33(8), 1097-1106.
- Juang R.S., Wu F.C. e Tseng R.L., 1996. Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41(3), 487-492.

- Kaltschmitt M., Rösch C. e Dinkelbach L., 1998. *Biomass Gasification in Europe*. European Commission Studies – Science Research and Development, no link http://ec.europa.eu/research/agriculture/pdf/biomass_gasification_in_europe.pdf<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>, acedido em 21 de Maio de 2014.
- Karanfil T., 2006. Activated carbon adsorption on drinking water treatment. Em T.J. Bamdosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, Vol. 7., 345-373.
- Kemper N., 2008. Veterinaty antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators* 8(1), 1-13.
- Keown D.M., Hayashi J. e Li C., 2008. Drastic changes in biomass char structure and reactivity upon contact with steam. *Fuel* 87(7), 1127-1132.
- Khalili N.R., Campbell M., Sandi G. e Golas J., 2000. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. *Carbon* 38(14), 1905-1915.
- Khan A. A., Jong W., Jansens P. J. e Spliethoff H., 2009. Biomass Combustion in fluidized boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technologies* 90(1), 21-50
- Kiliç M., Kirişik Ç., Çepeliogullar Ö. e Pütün A.E., 2013. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. *Applied Surface Science* 283, 856-862.
- Kim A. G., 2009. Soluble metals in coal gasification residues. *Fuel*, 88(8) 1444-1452.
- Klinghoffer N., Caltaldi M.J. e Nzihou A., 2011. *Beneficial use of ash and char from biomass gasification*. Proceeding of the 19th Annual North Americal Waste-to-Energy Conference, NAWTEC19, Lancaster, USA, 16-19 de Maio, no link [http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/nawtec19\(new\)/NAWTEC19-5421.pdf](http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/nawtec19(new)/NAWTEC19-5421.pdf)<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>, acedido em 13 de Julho de 2014.
- Klose W. e Wölki M., 2005. On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. *Fuel* 84(7-8), 885-892.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barver L.B. and Buxton H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance survey. *Environmental Science & Technology* 36(6), 1202-1211.
- Król M., Gryglewicz G. e Machnokowski J., 2011. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials – Effect of carbonization degree. *Fuel Processing Technology* 92(1), 158-165.

- Kula I., Ugurlu M., Karaoglu H. e Çelik A., 2008. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl_2 activation. *Bioresource Technology* 99(3), 492-501.
- Kümmerer K., 2008. Pharmaceuticals in the environment –a brief summary. Em Kümmerer K. (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*. (Third Edition) Heidelberg: Springer, 3-21.
- Kümmerer K., 2001. Drugs in the environment: emissions of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45(6-7), 957-969.
- Kyotani T., 2000. Control of pore structure in carbon. *Carbon* 38(2), 269-286.
- Kyzas G.Z., Lazaridis N.K. e Mitropoulos A.Ch., 2012. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal* 180-190, 148-159.
- Lagergren S., 1898. *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. Kungliga Svenska Vetenskapsakad Handlingar 24, 1-39.
- Langmuir I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* 40(9), 1361-1403.
- Lee C. T., Yang W. T. e Parr R. G., 1988, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* 37, 785.
- Ledesma B., Román S., Álvarez-Murillo A., Sabio E. e González J.F., 2014. Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 106, 112-117.
- Lettner F., Timmerer H. e Haselbacher P., 2007. *Guideline for safe and eco-friendly biomass gasification. Biomass gasification – State of the art description*. Intelligent Energy Europe, European Commission.
- Li B., Cao J., Xing C., Wang Z. e Cui L., 2014. Assessing estrogenic activity and reproductive toxicity of organic extracts in WWTP effluents. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, doi:10.1016/j.etap.2014.07.018.
- Li L., Liu S. e Zhu T., 2010. Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. *Journal of Environmental Sciences* 22(8), 1273-1280.
- Li W., Peng J., Zhang L., Xia H., Li N., Yang K. e Zhu X., 2008. Investigations on carbonization processes of plain tobacco stems and H_3PO_4 – impregnated tobacco stems used for the preparation of activated carbons with H_3PO_4 activation. *Industrial Crops and Products* 28(1), 73-80.

- Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D. e Linares-Solano A., 2003. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 41(2), 267-275.
- Lin S.H. e Juang R.S., 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 90(3), 1336-1349.
- Lin J.X., Zhan S.L., Fang M.H., Qian X.Q. e Yang H., 2008. Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash. *Journal of Environmental Management* 87(1), 193-200.
- Linares-Solano A., Martín-Gullón I., Lecea C.S.M. e Serrano-Talavera B., 2000. Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content. *Fuel* 79(6), 635-643.
- Lippens B.C. e de Boer J.H., 1965. Studies on pore systems in catalysis: V. The t method. *Journal of Catalysis* 4(3), 319-323.
- Liu W.J., Zeng F.X., Jiang H. e Zhang X.S., 2011. Preparation of high adsorption capacity biochars from waste biomass. *Bioresource Technology* 102(17), 8247-8252.
- Liu H., Zhan L. e Seaton N.A., 1993. Analysis of Sorption Hysteresis in Mesoporous Solids Using a Pore Network Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 156(2), 285-293.
- Long R.Q. e Yang R.T., 2001. Carbon nanotubes as a superior sorbent for nitrogen oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(20), 4288-4291.
- López F.A., Centeno T.A., Díaz I. e Alguacil F.J., 2013. Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties if activated carbons prepared from them. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104, 551-558.
- Lorphensri O., Sabatini D.A., Kibbey T.C.G., Osathaphan K. e Saiwan C., 2007. Sorption and transport of acetaminophen, 17-ethynyl estradiol, nalidixic acid with low organic content aquifer sand. *Water Research* 41(10), 2180-2188.
- Lozano-Castelló D., Calo J.M., Cazorla-Amorós D. e Linares-Solano A., 2007. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon* 45(13), 2529-2536.
- Lu Z., Valer M.M.M. e Schobert H.H., 2008. Role of active sites in the steam activation of high unburned carbon fly ashes. *Fuel* 87(12), 2598-2605.
- Lukens Jr. W.J., Schmidt-Winkel P., Zhao D., Feng J. e Stucky G.D. 1999. Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-de Boer Method. *Langmuir* 15(16), 5403-5409.

- Lyklema J., 1995. Solid-liquid interfaces. Em (Ed.), *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Academic Press, Vol II.
- Mahuya D., Ramin A., Ajay K.D. e Stanley R.S., 2013. Mercury removal by bio-char based modified activated carbons. *Fuel* 103, 570-578.
- Mall I.D., Srivastava V.C. e Agarwal N.K., 2006. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analysis. *Dyes and Pigments* 69(3), 210-223.
- Mane V.S., Mall I.D. e Srivastava V.C., 2007. Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. *Dyes Pigments* 73(3), 269-278.
- Martínez L.M.P., Ramón M.V.L. e Cámara M.A.F., 2010. Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity. *Water Research* 44(3), 879-885.
- Martínez L.M.P., Ramón M.V.L. e Castilla C.M., 2009. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values. *Journal of Colloid and Interface Science* 331(1), 2-7.
- Marsh H. e Rodríguez-Reinoso F., 2006. *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier.
- Maurstad O., 2005. *An Overview on Coal based Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology*. Laboratory for Energy and Environment, 1-49, no link http://sequestration.mit.edu/pdf/LFEE_2005-002_WP.pdf <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>,
 acedido em 21 de Janeiro de 2014.
- McEnaney B., Mays T.J., Rouquerol J., Rodríguez-Reinoso F., Sing K.S.W. e Unger K.K., 1997. *Characterization of Porous Solids IV*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Medina A., Gamero P., Almanza J.M., Vargas A., Montoya A., Vargas G. e Izquierdo M., 2010. Fly ash from a Mexican mineral coal. II. Source of W zeolite and its effectiveness in arsenic (V) adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 181(1-3), 91-104.
- Menéndez-Díaz J.Á. e Martín-Gullón I., 2006. Types of carbon adsorbents and their production. Em T.J. Bandoz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, Vol. 7, 1-48.
- Menéndez J.A., Phillips J., Xia B. e Radovic L.R., 1996. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir* 12(18), 4404-4410.
- Mermoud F., Salvador S., Van de Steene L. e Golfier F., 2006. Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. *Fuel* 85(10-11), 1473-1482.

- Mestre A.S., Machuqueiro M., Silva M., Freire R., Fonseca I.M., Santos M.S.C.S. *et al.*, 2014^a. Influence of activated carbons porous structure on iopamidol adsorption. *Carbon* 77, 607-615.
- Mestre A.S., Freire C., Pires J., Carvalho A.P. e Pinto M.L., 2014^b. High performance microspherical activated carbons for methane storage and landfill gas or biogas upgrade. *Journal of Materials Chemistry A* 2, 15337-15344.
- Mestre A.S., Marques S.C.R. e Carvalho A.P., 2012. Effect of the alcohol cosolvent in the removal of caffeine by activated carbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(29), 9850-9857.
- Mestre A.S., Bexiga A.S., Proença M., Andrade M., Pinto M.L., Matos I., Fonseca I.M. e Carvalho A.P., 2011. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology* 102(17) 8253-8260.
- Mestre A.S., Pinto M.L., Pires J., Nogueira J.M.F. e Carvalho A.P., 2010. Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons. *Carbon* 48(4), 972-980.
- Mestre A.S., Pires J., Nogueira J.M.F., Parra J.B., Carvalho A.P. e Ania C.O., 2009. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology* 100(5), 1720-1726.
- Mestre A.S., Pires J., Nogueira J.M.F. e Carvalho A.P., 2007. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon* 45(10) 1979-1988.
- Mestre A.S., 2009. Carvões Ativados a partir de Cortiça, Avaliação das Potencialidades para Tratamento e Análise de Águas Contaminadas. Tese de Doutoramento em Química, especialidade de Química Tecnológica, apresentada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Mims C.A. e Pabst J.K., 1983. Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification. *Fuel* 62(2), 176-179.
- Mohammadi S.Z., Hamidian H. e Moeinadini Z., 2014. High surface area-activated carbon from *Glycyrrhiza glabra* residue by ZnCl₂ activation for removal of Pb(II) and Ni(II) from water samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, doi:10.1016/j.jiec.2014.01.009.
- Mohan D., Singh K.P., Sinha S. e Gosh D., 2005. Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials. *Carbon* 43(8), 1680-1693.
- Moldovan Z., 2006. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere* 64(11), 1808-1817.

- Molinos-Senante M., Reif R., Garrido-Baserba M., Hernández-Sancho F., Omil F., Poch M. e Sala-Garrido R., 2013. Economic valuation of environmental benefits of removing pharmaceutical and personal care products from WWTP effluents by ozonation. *Science of The Total Environment* 461-462, 409-415.
- Mompelat S., Bot B.L. e Thomas O., 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environmental International* 35(5), 803-814.
- Montagnaro F. e Santoro L., 2009. Reuse of coal combustion ashes as dyes and heavy metal adsorbents: Effect of sieving and demineralization on waste properties and adsorption capacity. *Chemical Engineering Journal* 150(1), 174-180.
- Montgomery J.R., 1985. *Water Treatment: Principles and Design*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Moreno-Castilla C., 2008. Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions. Em Bottani E.J. & Táscon J.M.D. (Ed.), *Adsorption by Carbons*. Oxford: Elsevier Ltd, 653-678.
- Moreno-Castilla C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42(1), 83-94.
- Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., López-Ramón M.V. e Alvarez-Merino M.A., 2001. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* 39(10), 1415-1420.
- Müller E.A. e Gubbins K.E., 1998. Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behaviour of activated carbon surfaces. *Carbon* 36(10), 1433-1438.
- Nadeem M., Mahmood A., Shahid S.A., Shah S.S., Khalid A.M. e McKay G., 2006. Sorption of lead from aqueous solution by chemical modified carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 138(3), 604-613.
- Natale D.F., Lancia A., Molino A. e Musmarra D., 2007. Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *Journal of Hazardous Materials* 145(3), 281-390.
- Nematollahi D., Shayani-Jam H., Alimoradi M. e Niroomand S., 2009. Electrochemical oxidation of acetaminophen in aqueous solutions: Kinetic evaluation of hydrolysis, hydroxylation and dimerization. *Electrochimica Acta* 54(28), 7407-7415.
- Neng N.R., Mestre A.S., Carvalho A.P. e Nogueira J.M.F., 2011. Cork-based activated carbons as supported adsorbent materials for trace level analysis of ibuprofen and clofibric acid in environmental and biological matrices. *Journal of Chromatography A* 1218(37), 6263-6270.

- NETL – National Energy Technology Laboratory, 2010. *Gasification – 2010 Worldwide Database*. no link <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/worlddatabase/index-2010.html><http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>, acessado em 14 de Março de 2014.
- Nguyen-Xuan, 2006. *Injectable Liquid Formulation of Paracetamol*. United States Patent Application Publication, US2006/0084703 A1.
- Noh J.S. e Schwarz J.A., 1989. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science* 130(1), 157-164.
- NP 4323:1999, Combustíveis sólidos. Carvões. Determinação da Humidade Total pelo Método Gravimétrico Indireto (Método ISO), CT 45, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.
- Obernberger I. e Thek G., 2008. *Combustion and gasification of solid biomass for heat and power production in Europe – State-of-the-art and relevant future developments*. Proceedings of the 8th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, Vilamoura, Portugal.
- Oishi S., Amano Y., Aikawa M., e Machida M. 2011. Adsorption of Pb(II) ion mesoporous activated carbon prepared by ZnCl₂ activation. *Carbon* 50(3), 1445.
- Okada K., Yamamoto N., Kameshima Y. e Yasumori A., 2003. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science* 262(1), 179-193.
- Olivares-Marín M., Fernández-González C., Macías-García A. e Gómez-Serrano V., 2006. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. *Applied Surface Science* 252(17), 5967-5971.
- Orfão J.J.M., Silva A.I.M., Pereira J.C.V., Barata S.A., Fonseca I.M., Faria P.C.C. *et al.*, 2006. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons – Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 296(2), 480-89.
- Osorio V., Marcé R., Pérez S., Ginebreda A., Cortina J.L. e Barceló D., 2012. Occurrence and modeling of pharmaceuticals on a sewage-impacted Mediterranean river and their dynamics under different hydrological conditions. *Science of The Total Environment* 440, 3-13.
- Özacar A. e Sengil I.A., 2005. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology* 96(7), 791-95.
- Palma C.F., 2013. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: a review. *Applied Energy* 111, 129-141.

- Pastor-Villegas J. e Durán-Valle C.J., 2001. Pore structure of chars and activated carbons prepared using carbon dioxide at different temperatures from extracted rochrose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 57(1), 1-13.
- Peblees L.H., 1995. *Carbon Fibers, Formation Structure and Properties*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc.
- Peñate I.Q., Lebigue C.J., Haza U.J.J., Wilhelm A.M. e Delmas H., 2009. Comparative adsorption of levodopa from aqueous solution on different activated carbons. *Chemical Engineering Journal* 152(1), 183-188.
- Pérez S. e Barceló D., 2007. Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment. *Analytical and Bionalytical Chemistry* 387(4), 1235-1246.
- Pinto F., André R.N., Lopes H., Franco C., Carolino C., Galhetas M., Miranda M. e Gulyurtlu I., 2012. Comparison of a pilot scale gasification installation performance when air or oxygen is used as gasification medium 2 – Sulphur and nitrogen compounds abatment. *Fuel* 97, 770-782.
- Pinto F., André R. N., Franco C., Lopes H., Carolino C., Costa R. e Gulyurtlu I., 2010^a. Co-gasification of coal and wastes ina pilot-scale installation 2: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve sulphur and nitrogen compounds abatement. *Fuel* 89(11), 3340-3351.
- Pinto F., André R. N., Franco C., Lopes H., Gulyurtlu I. e Cabrita I., 2009. Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation 1: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve tar abatment. *Fuel* 88(12), 2392-2402.
- Pinto F., Lopes H., André R. N., Gulyurtlu I. e Cabrita I., 2008. Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes 1: Heavy metals, sulphur and halogen compounds abatement. *Fuel* 87(7), 1050-1062.
- Pinto F., Lopes H., André R. N., Gulyurtlu I. e Cabrita I., 2007. Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes 1: Tars and nitrogen compounds abatment. *Fuel* 86(14), 2052-2063.
- Pinto M.L., Mestre A.S., Carvalho A.P. e Pires J., 2010^b. Comparison of methods to obtain micropore size distributions of carbonaceous materials from CO₂ adsorption based on the Dubinin-Radushkevich isotherm. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(10), 4726-4730.
- Pinto M.L., Pires J., Carvalho A.P. e Carvalho M.B., 2006. On the difficulties of predicting the adsorption of volatile organic compounds at low pressures in microporous solid: The example of ethyl benzene. *Journal of Physical Chemistry B* 110(1), 250-257.

- Pires J., 2001. Textural e surface chemistry characterization of zeolites via adsorption phenomena. Em H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. San Diego: Academic Press, Vol. 2, 481.
- PR Newswire, 2014, Activated Carbon Industry (Global & China) 2016 Forecasts in New Research Reports, no link <http://www.prnewswire.co.uk/news-releases/activated-carbon-industry-global--china-2016-forecasts-in-new-research-reports-247092911.html><http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>,
 acedido em 12 de Agosto de 2014.
- Prauchner M.J. e Rodríguez-Reinoso F., 2012. Chemical versus physical activation of coconut shell: a comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials* 152(1), 163-71.
- Proença M.S.F., 2011. Preparação de carvões ativados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Proia L., Osorio V., Soley S., Köck-Schulmeyer M., Pérez S., Barceló D., Romani A.M. *et al.*, 2013. Effects of pesticides and pharmaceuticals on biofilms in a highly impacte driver. *Environmental Pollution* 178. 220-228.
- Przepiórski J., 2006. Activated carbon filters and their industrial applications. Em T.J. Bandosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York, Vol. 7, 421-474.
- Quaak P., Knoef H. e Stassen H., 1999. *Energy from Biomass: A review of Combustion and Gasification Technologies*. World Bank technical paper n.º 422, Energy series.
- Radovic L.R., Moreno-Castilla C. e Rivera-Utrila J., 2000. *Carbon Materials as Adsorbents on Aqueous Solutions, Chemistry and Physics of Carbon*. New York: Marcel Dekker Inc., Vol. 27.
- Radovic L.R. e Reinoso F., 1997. Carbon materials in catalysis. Em P.A. Thrower (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*. New York: Marcel Dekker INC., vol. 25, 243-358.
- Ramirez O.H. e Holmes S.M., 2008. Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *Journal of Materials Chemistry* 18(24), 2751-2761.
- Ramos M.E., Bonelli P.R., Cukierman A.L., Carrott M.M.L.R. e Carrott P.J.M., 2010. Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor. *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3), 175-182.
- Rao V.V.B. e Rao S.R.M., 2006. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by fly ash. *Chemical Engineering Journal* 116(1), 77-84.
- Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Coddard W.A. e Skiff W.M., 1992. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society* 114, 10024-10035.

- Ravikovitch P.I., Domhnaill S.C.O., Neimark A.V., Schueth F. e Unger K.K., 1995. Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41. *Langmuir* 11(12), 4765-4772.
- Raymundo-Piñero E., Azaïs P., Cacciaguerra T., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. e Béguin F., 2005. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization. *Carbon* 43(4), 786-795.
- Reddy K.S.K., Shoaibi A.A. e Srinivasakannan C., 2012. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits. *New Carbon Materials* 27(5), 344-351.
- Redlich O. e Peterson D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry* 63(6), 1024-1024.
- Reed G. P., Paterson N. P. Zhu Y., Dugwell D. R. e Kandiyoti R., 2005. Trace Element Distribution in sewage Sludge Gasification: Source and Temperature Effects. *Energy & Fuels* 19(1), 298-304.
- Reffas A., Bernardet V., David B., Reinert L., Lehocine M.B., Dubois M., Batisse N. e Duclaux L., 2010. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials* 175(1-3), 779-788.
- Resolução de Conselho de Ministros n.º 20/2013, Diário da República série I n.º 70 de 10 de Abril de 2013.
- Resolução de Conselho de Ministros n.º 2/2011, Diário da República série I n.º 18 de 12 de Janeiro de 2011.
- Resolução de Conselho de Ministros n.º 29/2010, Diário da República série I n.º 73 de 15 de Abril de 2010.
- Richardson S.D. e Ternes T.A., 2014. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry* 86(6), 2813-2848.
- Rivera-Utrila J., López-Ramón M.V., Carrasco-Marín F., Maldonado-Hódar F.J. e Moreno-Castilla, 1996. Demineralization of a bituminous coal by froth flotation before obtaining activated carbons. *Carbon* 34(7), 917-921.
- Roberts A., Figura M., Thiesen P.H. e Niemeyer B., 2005. Desorption of odor-active compounds by microwaves, ultrasound, and water. *American Institute of Chemical Engineers* 51(2), 502-510.
- Rodríguez-Reinoso F., McEnaney B., Rouquerol J. e Unger K.K., 2002. Characterization of Porous Solids VI, Proceedings of the 6th International Symposium on the Characterization

- of Porous Solids (COPS-VI). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, Vol. 144.
- Rodríguez-Reinoso F. e Sepúlveda-Escribano A., 2001. Porous carbons in adsorption and catalysis. em H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, San Diego: Academic Press, Vol. 5, 309-355.
- Rodríguez-Reinoso F., 1991. Controlled gasification of carbon and pore structure development. Em Lahaye J. & Ehrburger P. (Ed.), *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. Dordrecht: Kluwer Publishers, Vol. 192, 533-572.
- Rodríguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. e Unger K.K, 1991. Characterization of Porous solids II, Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS 11). *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam: Elsevier, Vol. 62.
- Rodríguez-Reinoso F., Martín-Martínez J.M., Prado-Burguete C. e McEnaney B., 1987. A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. *Journal of Physical Chemistry* 91(3), 515-516.
- Rodríguez-Reinoso F., 1986. Preparation e characterization of activated carbons. Em Figueiredo J.L. & Moulijn J.A. (Ed.), *Carbon and Coal Gasification: Science and Technology*. Dordrecht: Martinus Nijhoff.
- Román S., Ledesma B., González J.F., Al-Kassir A., Engo G. e Álvarez-Murillo A., 2013. Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steam gasification of effluents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103, 201-206.
- Rouquerol F., Rouquerol J. e Sing K., 1999. *Adsorption by powders & porous solids – Principles, methodology and applications*. London: Academic Press.
- Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.M., Pernicone N., Ramsay J.D.F. *et al.*, 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry* 66(8), 1739-1758.
- Ruiz B., Parra J.B., Pajares J.A. e Pis J.J., 2006. Effect of coal pre-oxidation on the optical texture and porosity of pyrolysis chars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75(1), 27-32.
- Rustighi I., Donati I., Ferluga M., Campa C., Pasqua A.E., Rossi M. *et al.*, 2012. Borate complexes of X-ray iodinated contrast agents: Characterization and sorption studies for their removal from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials* 205-206, 10-16.
- Ruthven D.M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

- Rychlicki G., Terzyk A.P. e Majchrzycki W., 1999. The effect of commercial carbon de-ashing on its thermal stability and porosity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74(4), 329-336.
- Sacher F., Raue B. e Brauch H.H., 2005. Analysis of iodinated X-ray contrast agents in water samples by ion chromatography and inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1085(1), 117-123.
- Sacher F., Lange F.T., Brauch H.J. e Blankenhorn I., 2001. Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A* 938(1-2), 199-210.
- Salazar C.G.d., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F., Unger K.K., Kreysa G. e Baselt J.P., 2000. Use of immersion calorimetry to evaluate the separation ability of carbon molecular sieves. Em (Ed.), *Studies in surface Science and Catalysis*, Elsevier, Vol. 128, 303-312.
- Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A.W.A. e Idris A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 280(1-3), 1-13.
- Sampa M.H.O., Rela P.R.R., Casas A.L., Mori M.N. e Duarte C.L., 2004. Treatment of industrial effluents using electron beam accelerator and adsorption with activated carbon: a comparative study. *Radiation Physics and Chemistry* 71(1-2), 457-460.
- Santos L.H.M.L.M., Araújo A.N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C. e Montenegro M.C.B.S.M., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment – a review. *Journal of Hazardous Materials* 175(1-3), 45-95.
- Santos J.L., Aparicio I., Callejón M. e Alonso E., 2009. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3), 1509-1516.
- Sarmah A.K., Meyer M.T. e Boxall A.B.A., 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. *Chemosphere* 65(5), 725-759.
- Saxena R. S., Diptendu S., Satinder K. e Goyal H. B., 2008. Thermo-Chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12(7), 1909-1927.
- Schwab B.W., Hayes E.P., Fiori J.M., Matrocco F.J., Roden N.M., Cragin D., Meyerhoff, R.D. *et al.*, 2005. Human pharmaceuticals in US surface waters: A Human health risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 42(3), 296-312.

- Seiler R.L., Zaugg S.D., Thomas J.M. e Howcroft D.L., 1999. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. *Groundwater* 37(3), 405-410.
- Shah I.K., Pre P. e Alappat B.J., 2014. Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, doi:10.1016/j.tice.2014.01.006.
- Siegener R. e Chen R.F., 2002. Caffeine in Boston Harbour seawater. *Marine Pollution Bulletin* 44(5), 383-387.
- Sing K., 2001. The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188, 3-9.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol K. e Siemieniewska T., 1985. IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry* 57(4), 603-619.
- Sing K.S.W., 1970. Surface Area Determination. *Proc. Int. Symp.*, London: Butterworths.
- Smolinski A., Stanczyk K. e Howaniec N., 2010. Steam gasification of selected energy crops in a fixed reactor. *Renewable Energy* 35(2), 397-404.
- Spliethoff H., 2001. Status of Biomass Gasification for Power Production. *IFRF Combustion Journal*, article number 200109, 1-24.
- Stals M., Vandewikngaarden J., Iwaniec J.W., Gryglewicz G., Carleer R., Schreurs S. e Yperman J., 2013. Characterization of activated carbons derived from short rotation hardwood pyrolysis char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101, 199-208.
- Suhas P.J.M., Carrott M.M.L. e Carrot R., 2007. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology* 98(12), 2301-2312.
- Sun Y., Yue Q., Gao B., Gao Y., Xu X., Li Q. e Wang Y., 2014. Adsorption and cosorption of ciprofloxacin and Ni(II) on activated carbon-mechanism study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(2), 681-688.
- Tagliari M., Granada A., Kuminck G., Stulzer H.K. e Silva M.A.S., 2012. Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de ácido glicirrízico, ácido salicílico e cafeína em nanopartículas de quitosana e alginato. *Química Nova* 35(6), 1228-1232.
- Tan I.A.W., Hameed B.H. e Ahmad A.L., 2007. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 127(1-3), 111-119.

- Tancredi N., Medero N., Möller F., Píriz J., Plada C. e Cordero T., 2004. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon prepared from Eucalyptus wood. *Journal of Colloid and Interface Science* 279(2), 357-363.
- Tancredi N., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J. e Rodriguez J. J., 1996. CO₂ gasification of eucalyptus wood chars. *Fuel* 75(13), 1505-1508.
- Tang Y.T., Ma X.Q., Lai Z.Y., Lin H. e Wu J., 2013. Char characteristics of municipal solid waste prepared under N₂ and CO₂ atmospheres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101, 193-198.
- Taxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D. e Tarradellas J. 2005. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research* 39(9), 1761-1772.
- Temkin M. e Pyzhev V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochimica Urss* 12(3), 327-356.
- Teng H., Yeh T.S. e Hsu L.Y., 1998. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon* 36(9) 1387-1395.
- Ternes T.A., Bornez M., Herrmann N., Löfler D., Keller E., Lacida B.B. *et al.*, 2005. Determination of pharmaceuticals, iodine contrast media and musk fragrances in sludge by LC tandem MS and GC/MS. *Journal of Chromatography A* 1067(1-2), 213-223.
- Ternes T., 2001. Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. Em Daughton C. and Jones-Lepp T. (Eds.), *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment*. American Chemical Society, Scientific and Regulatory Issues, 39-45.
- Ternes T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 37(11), 3245-3260.
- Terzyk A.P., Rychlicki G., Biniak S. e Lukaszewicz P., 2003. New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 257(1), 13-30.
- Terzyk A.P., 2001. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II: TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at neutral pH. *Colloid Surface A* 177(1), 23-45.

- Terzyk A.P. e Rychlicki G., 2000. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: the temperature dependence of adsorption at neutral pH. *Colloid Surface A* 163(2-3), 135-150.
- Togola A. e Budzinski H., 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* 1177(1), 150-158.
- Tsai W.T., Chang C.Y., Wang S.Y., Chang C.F., Chien S.F. e Sun H.F., 2001. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium, salts and subsequent gasification with CO₂. *Bioresource Technology* 78(2), 203-208.
- Tseng R.L., 2007. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. *Journal of Hazardous Materials* 147(3), 1020-1027.
- Turare C., 2002. *Biomass gasification, technology and utilization*. ARTES Institute, University of Flensburg.
- Uçar S., Erdem M., Tay T. e Karagöz S., 2009. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Applied Surface Science* 255(21), 8890-8896.
- Unger K.K., Kreysa G. e Baselt J.P., 2000. Characterization of Porous Solids V, Proceedings of the 5th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS V). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, Vol. 128.
- Unger K.K., Rouquerol J., Sing K.S.W. e Kral H., 1988. Characterization of Porous Solids, Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS I). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, Vol. 39.
- Urtiaga A.M., Pérez G., Ibáñez R. e Ortiz L., 2013. Removal of pharmaceuticals from WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. *Desalination* 331, 26-34.
- US EPA Method 7473, 1998. Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. U.S. Environmental Protection Agency, no link
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7473.pdf>
<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/431703>, acessado em 12 de Fevereiro de 2014.
- Valix M., Cheung W.H. e McKay G., 2004. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for dye adsorption. *Chemosphere* 56(5) 493-501.

- Vanreppelen K., Kuppens T., Thewys T., Carleer R., Yperman J. e Schreurs S., 2011. Activated carbon from co-pyrolysis of particle board and melamine (urea) formaldehyde resin: A techno-economic evaluation. *Chemical Engineering Journal* 172(2-3), 835-846.
- Verlicchi P., Galletti A., Petrovic D. e Barceló D., 2010. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* 389(3-4), 416-428.
- Volk B.M. e Creighton B.C., 2013. An overview on Caffeine. Em Bagchi D., Nair S. and Sen C. (Eds.), *Nutrition and Enhanced Sports Performance – Muscle Building, Endurance, and Strength*. Academic Press, Elsevier, 487-495.
- Wagner N. J., Matjie R. H., Slaghuis J. H. e van Herden J. H. P., 2008. Characterization of unburned carbon present in coarse gasification ash. *Fuel*, 87(6), 683-691.
- Wang J. e Kaskel S., 2012. KOH activation of carbon based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry* 22(45), 23710-23725.
- Wang J., Takaya A. e Tomita A., 2004. Leaching of ashes and chars for examining transformations of trace elements during coal combustion and pyrolysis. *Fuel* 83(6), 651-660.
- Weber W.J. e Moris J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division of American Society of Civil Engineers* 89, 31-60.
- Weng C.H. e Hsu M.C., 2008. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Separation and Purification Technology* 64(2), 227-226.
- West W., Carroll B.H. e Whitcomb D.H., 1952. The adsorption of sensitizing dywa in photographic emulsions. *The Journal of Physical Chemistry* 56(9), 1054-1067.
- Wetherold B., Orr D. e Maxwell D., 2000. *A comparison of gasification and incineration of hazardous wastes*. Final Report for the US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory (NETL).
- Wigmans T., 1986. Fundamentals and pratical implications of activated carbon production by partial gasification of carbonaceous materials. Em J.L. Figueiredo & J.A. Moulijn (Ed.), *Carbon and Coal Gasification: Science and Technology*. Drodect: Martinus Nijhoff, 559-600.
- Xiao H., Song H., Xie H., Huang, W., Tan J. e Wu J., 2013. Transformation of acetaminophen using manganese dioxide – mediated oxidative processes: Reaction rates and pathways. *Journal of Hazardous Materials* 250-251, 138-146.
- Xin-hui D., Srinivasakannan C. e Jin-sheng L., 2013. Process optimization of thermal regeneration of spent coal based activated carbon using steam and application to

- methylene blue dye adsorption. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, doi:10.1016/j.jtice.2013.10.019.
- Yang J. e Qiu K., 2013. Preparation of activated carbons by ZnCl_2 activation from herb residues under vacuum. Carbon 51, 437.
- Yoon Y., Ryu J., Oh J., Choi B.G. e Snyder S.A., 2010. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). Science of The Total Environment 408(3), 636-643.
- Yu L. e Luo M., 2014. The adsorption mechanism of anionic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. Journal of Environmental Chemical Engineering 2(1), 220-229.
- Yuan S., Jiang X., Xia X., Zhang H. e Zheng S., 2013. Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China. Chemosphere 90(10), 2520-2525.
- Yue Z., Christian L.M. e Economy J., 2002. Preparation of fibrous porous materials by chemical activation, 1. ZnCl_2 activation of polymer-coated fibers. Carbon 40(8), 1181-1191.
- Zabaniotou A.A. e Stavropoulos G., 2003. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 70(2), 711-722.
- Zuccato E., Calamari D., Natangelo M. e Fanelli R., 2000. Presence of therapeutic drugs in the environment. The Lancet 355(9217) 1789-1790.

Anexo A

Procedimentos experimentais

A.1 Determinação da granulometria por crivagem

O resíduo carbonoso retirado do leito do reator (RL) foi, numa primeira fase, separado das partículas de areia por crivagem a 5 mm. A caracterização da granulometria foi realizada igualmente por crivagem usando um agitador automático Retsch e uma série de peneiros ASTM com malha de 32 μm , 63 μm , 125 μm , 180 μm , 212 μm , 250 μm , 355 μm e 500 μm . Os tempos de agitação mecânica foram reduzidos a um mínimo de 5 minutos, tendo sido usada a vibração contínua de baixa magnitude de modo a evitar a erosão das partículas e colmatção das redes durante o processo. As análises foram efetuadas em duplicado sendo considerado o valor médio e tendo-se procurado garantir que a variação dos diâmetros médios fosse inferior a 5%.

A.2 Determinação da granulometria por difração de raios *laser*

A análise granulométrica do resíduo de ciclone (RC) foi efetuada num sistema Malvern - Malvern Series 2600 - Droplet and Particle Sizer, cuja gama de trabalho se situa entre os 500 μm e os 5 μm . O sistema baseia-se na medição da difração *Fraunhofer* de um feixe de luz paralela e monocromática proveniente de uma fonte de raios *laser*, provocada por partículas que atravessam o feixe.

A medição foi realizada em suspensão aquosa, numa célula ótica de recirculação ligada a uma unidade de dispersão com agitação mecânica. As lentes foram selecionadas de forma a abranger a gama completa de diâmetros das amostras.

O equipamento Malvern permite a obtenção direta dos parâmetros de distribuição, no entanto, usaram-se os valores de frequência dos diâmetros para a construção de gráficos de curvas de frequência e curvas cumulativas inferiores, para obtenção de dimensões características.

As análises foram realizadas em duplicado tendo-se utilizado os valores médios e procurou-se garantir que as variações dos diâmetros médios fossem inferiores a 5%.

A.3 Determinação do conteúdo em cinzas

O conteúdo em cinzas foi determinado através da massa do resíduo obtido após a combustão das amostras ao ar, de acordo com o procedimento adaptado da Norma Espanhola UNE 32 111 de Outubro de 1995. A determinação da perda de massa das amostras foi realizada numa balança analítica (Mettler, AE 240) com precisão 0,01 mg, tendo os ensaios sido realizados num forno tubular com um controlador Eurotherm 2416.

Experimentalmente, colocou-se cerca de 1 g de carvão ativado numa barquinha de quartzo e secou-se a amostra durante a noite, numa estufa com ventilação a 105 °C. A barquinha com a amostra seca foi introduzida no forno tubular em atmosfera de ar para combustão completa da matriz carbonácea. O regime de aquecimento utilizado foi efetuado de acordo com o esquema da Figura A.1. Assim, nos primeiros 10 min a temperatura aumentou até 500 °C, tendo sido mantida durante 30 min., após o que se fez novo incremento até 815 °C em 15 min. Depois do patamar de 2,5 h a amostra arrefeceu até uma temperatura perto de 150 °C, sendo então retirada do forno e guardada num exsicador até atingir a temperatura ambiente e finalmente pesada. O conteúdo em cinzas é determinado com base na massa seca de carvão ativado e na massa do resíduo após a combustão ao ar. O conteúdo em cinzas corresponde à média dos resultados obtidos em três ensaios experimentais.

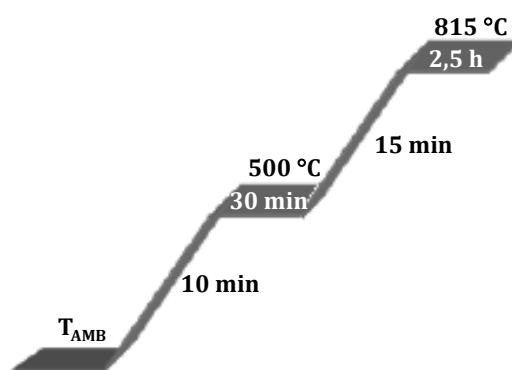


Figura A. 1 Esquema de aquecimento utilizado na determinação do conteúdo em cinzas de carvões ativados selecionados.

A.4 Determinação do teor em matéria volátil

O teor em matéria volátil define-se pela perda de massa de amostra (subtraída a perda devida à humidade) quando aquecida ao abrigo de ar e sob condições bem definidas de velocidade de aquecimento, temperatura final e duração total do ensaio, segundo métodos normalizados. É um indicador da dinâmica de combustão: entre a fase gasosa, libertada por pirólise, e fase sólida, vulgarmente denominada por resíduo carbonoso, podendo dar indicação sobre o tipo de sistema de queima a aplicar, de modo a obter uma boa eficiência de combustão e reduzidas emissões de material inqueimado, monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (C_nH_m).

O teor em matéria volátil foi determinado num forno horizontal (Thermolyne mod. 21100), sob fluxo de N_2 ($10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Para tal, as amostras ($\approx 100 \text{ mg}$) previamente secas durante a noite (105 °C), foram aquecidas (15 °C min^{-1}) até 900 °C e mantidas a esta temperatura durante 10 min. Após arrefecimento, sob fluxo de N_2 , as amostras foram pesadas numa balança analítica da Mettler AE 240.

A.5 Determinação do teor em humidade

O método para a determinação de humidade baseia-se na perda de massa das amostras numa atmosfera, sob condições controladas de temperatura, tempo e fluxo de ar, consistindo na secagem em estufa de uma porção de amostra, a 105 °C, até massa constante. O procedimento efetuado teve por base o método NP 4323:1999. As amostras foram analisadas em duplicado tendo-se garantido que a diferença absoluta entre os resultados do duplicado sobre a mesma amostra não excedesse o limite de repetibilidade, constante na norma, dado pela Equação A. 1.

$$I_r = 0,09 + 0,01\bar{x} \quad \text{Equação A. 1}$$

A.6 Determinação do teor de carbono, hidrogénio, azoto

As determinações dos conteúdos em carbono, hidrogénio e azoto, foram efetuadas por análise de amostras segundo o método ASTM D 5373 -93, utilizando um equipamento LECO CHN-2000.

De acordo com o princípio do método os tratamentos são realizados sob um fluxo de O₂, levando a que o carbono, o hidrogénio e o azoto contidos nas amostras, sejam convertidos em CO₂, H₂O e NO_x na câmara de combustão do analisador, a qual funciona a uma temperatura nominal de 900 °C. A deteção dos produtos formados é efetuada através de células de infravermelho (CO₂ e H₂O) e de uma célula de condutividade térmica (NO_x).

Os resultados são obtidos através de uma curva de calibração obtida através de ensaios com materiais de referência certificados, padrões e materiais de controlo. Os resultados são aceites quando a diferença absoluta entre duplicados é inferior a 0,64 %, 0,16 % e 0,11 % para o C, H e N respetivamente. A validação da curva de calibração é efetuada com os materiais de controlo antes e durante a sequência de análise das amostras, de acordo com as gamas de concentrações obtidas.

A.7 Determinação do teor de enxofre

A determinação do enxofre foi efetuada de acordo com o método ASTM 4239 através do equipamento LECO SC 144-DR após calibração. O equipamento permite determinar concentrações de enxofre acima de 0,06 % e de carbono acima de 0,6 % e até 100 %, dependendo das gamas de calibração.

Sob um fluxo de O_2 , o enxofre e o carbono contido nas amostras são convertidos em SO_2 e CO_2 , respetivamente, na câmara de combustão do analisador, a qual funciona a uma temperatura nominal de $1350\text{ }^\circ\text{C}$. A quantificação dos produtos formados é efetuada por espetrometria de infravermelho. Este equipamento contém uma célula de infravermelho para carbono e duas para o enxofre, nomeadamente uma para a gama alta do enxofre ($> 4,5\%$) e uma para a gama baixa ($< 4,5\%$).

Os teores de carbono determinados neste equipamento são utilizados para comparação com os determinados segundo o método ASTM D 5373-93.

A calibração do equipamento é efetuada com materiais de referência certificados, padrões e materiais de controlo designadamente: carbonato de cálcio LECO, carvão LECO 498-101 e carvão LECO 407-101. Os resultados obtidos são aceites quando a diferença absoluta entre os duplicados é inferior a $0,64\%$ para o carbono e $0,08\%$ para o enxofre.

A.8 Determinação do teor de mercúrio

De acordo com o método EPA 7473:1998 para a determinação de mercúrio, uma massa de amostra ou volume conhecido, no estado sólido ou líquido, é introduzida em barquinhas de níquel ou outro material adequado, como por exemplo quartzo ou platina. A análise envolve a secagem (para remover todo o solvente ou humidade), seguida de um ciclo de decomposição térmica controlada a aproximadamente 550°C , a fim de permitir a volatilização do mercúrio. Na Figura A.2 apresenta-se um esquema do equipamento utilizado.

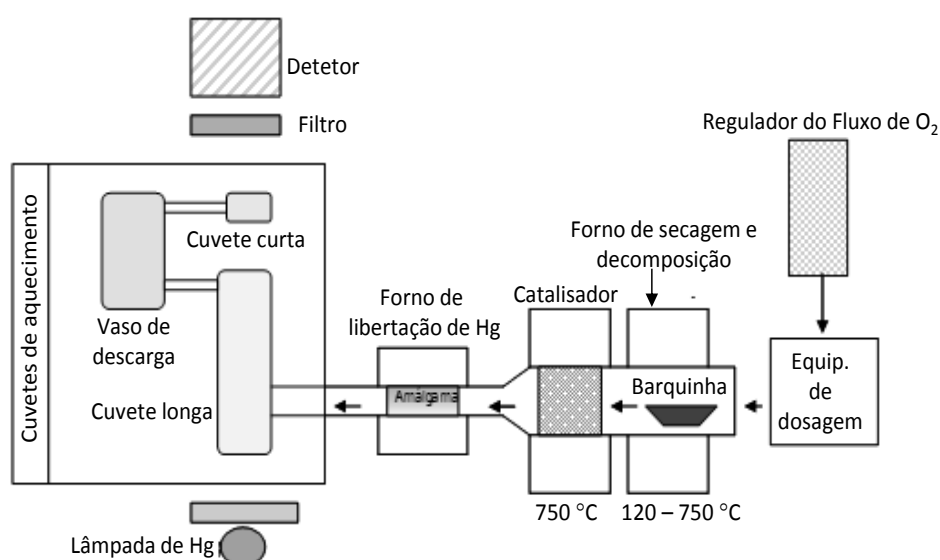


Figura A. 2 Configuração esquemática do funcionamento do Analisador de Mercúrio LECO AMA 254.

O equipamento LECO AMA 254 permite obter resultados analíticos diretos de concentrações vestigiais de mercúrio (0,2 - 600ng), de forma rápida e simples, em amostras sólidas e líquidas sem necessitarem de um pré-tratamento químico (sendo apenas necessária a redução de granulometria das amostras sólidas). Os resultados fornecidos pelo equipamento são de elevada sensibilidade analítica e independentes da matriz da amostra.

Os produtos de decomposição da amostra são arrastados por um fluxo de oxigénio permanente e contínuo que actua como gás de purga e como gás comburente, para uma amálgama de ouro onde ocorre a retenção seletiva do mercúrio. Os restantes produtos de decomposição (óxidos de enxofre, azoto e halogéneos) são conduzidos para o exterior do aparelho.

A fim de prevenir a condensação da água a amálgama está termostatzada para uma temperatura de 120 °C. Em condições de sobre-aquecimento (500-700 °C) a amálgama liberta o mercúrio que por sua vez é transportado por um fluxo de oxigénio e recolhido em dois coletores, um de elevada sensibilidade que opera na gama das baixas concentrações (até cerca de 40 ng) e outro na gama das altas concentrações (40-600 ng).

A risca de ressonância do mercúrio - 253,65 nm - é isolada mediante a ação de um filtro. O uso da amalgamação permite obter riscas estreitas e compridas e limites de deteção inferiores a 0,1 ng. A calibração é feita com soluções padrão que englobam duas gamas de trabalho entre 0 – 40 ng e 40 – 600 ng, com uma seleção automática entre curvas para valores respetivamente menores ou maiores que 0,8000 unidades de absorvância.

Para a gama de concentrações mais baixa usam-se soluções padrão de mercúrio de 0,01, 0,03, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4. A primeira curva deve ter em consideração a solução zero (0 ng de Hg), cujo objetivo é corrigir a quantidade de Hg presente na água e no ácido das soluções padrão de calibração. A segunda gama de concentrações recomendada é de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 µg dm⁻³.

A quantificação do mercúrio é realizada por Espetrometria de Absorção Atómica sendo usada uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão como fonte luminosa. O limite de deteção do equipamento é de 0,001 mg kg⁻¹ e o limite de quantificação de 0,003 mg kg⁻¹. As amostras foram analisadas em duplicado tendo-se garantido que a diferença absoluta entre os resultados do duplicado sobre a mesma amostra não excedesse o limite de repetibilidade, constante na norma, dado pela seguinte equação:

$$I_r = 0,008 + 0,06\bar{x}$$

Equação A. 2

Em que \bar{x} é o valor médio dos dois ensaios.

A.9 Determinação do teor em metais pesados

A determinação de metais pesados de acordo com o método EN 13656:2002 aplica-se à análise “total” dos elementos Al, Ag, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V e Zn por Espetrometria de Absorção com chama ou atomização electrotérmica e *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometers*. O princípio de operação do equipamento de Espetrometria de Absorção Atômica utilizado no presente trabalho (Unicam M series - SOLAAR) apresenta-se descrito no Anexo A.9.1.

O ataque químico da amostra tem como objetivo a solubilização dos elementos a determinar sem que ocorram perdas por ataque incompleto ou por volatilização. A escolha do método EN 13656:2002 está relacionada com a sua capacidade para avaliar a composição total dos metais pesados presentes nas amostras, correspondente a um potencial máximo de libertação para o ambiente.

O método consistiu na digestão assistida por micro-ondas com ácido fluorídrico (HF, Panreac, 48 %) e mistura de ácido nítrico (HNO₃, Panreac, 65%) com ácido clorídrico (HCl, Panreac, 37 %). As amostras com elevado teor de matéria orgânica (teor em carbono superior a 30%) foram previamente convertidas a cinzas. Utilizou-se um forno de micro-ondas da Multiwave 3000 Anton Paar.

A digestão foi efetuada em dois passos. No primeiro procedeu-se à digestão durante 20 min em vaso fechado, utilizando 6 cm³ de HCl, 2 cm³ de HNO₃ e 2 cm³ de HF. No segundo passo adicionaram-se 20 cm³ de H₃BO₃ a 4 % para a complexação de excesso de HF e dissolução de fluoretos, submetendo-se as amostras a novo período de radiação micro-ondas por 3 minutos. As amostras foram filtradas com filtros de papel e recuperadas para balões de 100 cm³ de polietileno. Utilizou-se água ultra-pura obtida através de um sistema de purificação da Milli-Q e ácidos P.A. (Pureza Analítica). Todo o material de laboratório usado na preparação de amostras para análise de metais foi previamente descontaminado com HNO₃ a 10% durante 24 horas.

Todas as amostras foram preparadas em duplicado. As análises de As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Al, Ca, Fe, K, Mg e Na procuraram garantir um limite de repetibilidade entre duplicados inferior a 10% do valor médio obtido.

A.9.1 Equipamento de espectrometria de absorção atômica

Na análise por Espetrometria de Absorção Atômica utilizou-se como fonte luminosa lâmpadas de cátodo oco elementares e como correção de fundo uma lâmpada de deutério. O atomizador utilizado na determinação do Cd, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb e Zn foi um queimador

de pré-mistura com chama de ar-acetileno e um percurso ótico e chama de protóxido de azoto-acetileno.

Na Tabela A.1 estão sintetizadas, para cada elemento doseado, as condições instrumentais utilizadas e definidas após a otimização do aparelho.

Tabela A. 1 Síntese das condições instrumentais utilizadas em Espetrometria de Absorção Atômica pelo equipamento Unicam SOLAAR.

Elemento	λ (nm)	Intensidade da lâmpada (mA)	Chama	Fluxo gases (L/min)	Altura queimador (mm)	Largura banda (nm)	Sensibilidade (mg/L)
Al	309,3	10,0	N ₂ O-C ₂ H ₂	4,1 - 4,4	7,0	0,5	0,340
As	193,7	12,0	N ₂ O-C ₂ H ₂	4,1 - 4,6	10,0	0,5	0,380
Ca	422,7	6,0	N ₂ O-C ₂ H ₂	4,0 - 4,4	13,0	0,5	0,015
Cd	228,8	8,0	Ar-C ₂ H ₂	1,0 - 1,3	5,0	0,5	0,032
Cr	357,9	12,0	N ₂ O-C ₂ H ₂	4,0 - 4,4	5,0	0,5	0,050
Cu	324,8	12,0	Ar-C ₂ H ₂	0,8 - 1,1	5,0	0,5	0,041
Fe	248,3	15,0	Ar-C ₂ H ₂	0,8 - 1,0	5,0	0,2	0,060
K	766,5	8,0	Ar-C ₂ H ₂	1,1 - 1,3	6,0	0,5	0,012
Mg	285,2	4,0	N ₂ O-C ₂ H ₂	0,9 - 1,2	6,0	0,5	0,003
Mn	279,5	6,0	Ar-C ₂ H ₂	0,9 - 1,2	6,0	0,2	0,029
Na	589,0	8,0	Ar-C ₂ H ₂	0,9 - 1,2	7,0	0,2	0,013
Ni	232,0	6,0	Ar-C ₂ H ₂	0,8 - 1,0	5,0	0,2	0,063
Pb	217,0	7,0	Ar-C ₂ H ₂	0,9 - 1,2	6,0	0,5	0,100
Zn	213,9	7,0	Ar-C ₂ H ₂	0,9 - 1,2	5,0	0,2	0,013

A.10 Determinação de metais maioritários por fusão

A determinação do teor de metais maioritários por fusão, nomeadamente Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Si e Ti, foi efetuada de acordo com o método ASTM 3682.

Numa primeira fase os resíduos foram calcinados em mufla a 750 °C durante 3 horas. De seguida, utilizando uma placa de platina, pesou-se $0,1 \pm 0,0002$ g do resíduo mineral obtido por calcinação e adicionaram-se 0,5 g de tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇). A mistura foi agitada e coberta com mais 0,5 g de Li₂B₄O₇. A cápsula foi de seguida colocada numa mufla (Carbolite) pré-aquecida a 1000 °C, durante 15 minutos. Após arrefecimento, em exsiccador, até à temperatura ambiente, lavou-se a parte exterior da cápsula com água ultra-pura obtida através de um sistema de purificação da Milli-Q, de modo a remover possíveis contaminações e, colocou-se num recipiente descontaminado de 250 cm³. De seguida, adicionaram-se 150 cm³ de solução de HNO₃, 5%, e aqueceu-se a mistura numa placa de aquecimento com agitação magnética durante 30 minutos, de modo a dissolver a pastilha fundida. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, a solução obtida foi transferida para balões de polipropileno de 200 cm³, sendo o volume aferido com solução de HNO₃, 5%.

Todas as amostras foram preparadas em duplicado. As análises de Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Si e Ti nas soluções, foram efetuadas por Espetrometria de Absorção Atômica num equipamento

Unicam M Series - SOLAAR. Os cálculos necessários para a determinação da concentração de metais na amostra, bem como os utilizados para a conversão do metal nos respectivos óxidos foram efetuados de acordo com a Equação A. 3

$$C_{Metal} (\mu g/g) = \frac{C_{Metal} (\mu g/mL) \times V_{Sol}(mL) \times dil}{M_{amostra}} \quad \text{Equação A. 3}$$

onde, $C_{Metal} (\mu g/g)$ é a concentração do metal na toma retirada para análise; $C_{Metal} (\mu g/mL)$ é a concentração da solução medida, corrigida ao branco de reagentes; $V_{Sol} (mL)$ é o volume da solução-amostra obtida por fusão; $M_{amostra} (g)$ é a massa da amostra.

Os fatores de conversão estão apresentados nas Tabelas A.2 e A.3.

Tabela A. 2 Fatores de conversão dos metais em óxidos.

Metal ($\mu g/g$)	Fator de Conversão	Óxido (%)
Al	$\times (1,89 \times 10^{-4})$	Al_2O_3
Ca	$\times (1,40 \times 10^{-4})$	CaO
Fe	$\times (1,43 \times 10^{-4})$	Fe_2O_3
Mg	$\times (1,66 \times 10^{-4})$	MgO
K	$\times (1,20 \times 10^{-4})$	K_2O
Si	$\times (2,14 \times 10^{-4})$	SiO_2
Na	$\times (1,35 \times 10^{-4})$	Na_2O
Ti	$\times (1,67 \times 10^{-4})$	TiO_2

Tabela A. 3 Limites de repetibilidade do método ASTM 3682.

Óxidos	Gama de concentrações (%)	Limite de Repetibilidade (r)
Al_2O_3	11,32 - 31,83	0,80
CaO	1,46 - 22,19	0,21 + 0,04 \mathcal{X}
Fe_2O_3	2,93 - 41,11	0,1 + 0,06 \mathcal{X}
MgO	0,45 - 7,12	0,04 + 0,03 \mathcal{X}
K_2O	0,45 - 2,99	0,03 + 0,03 \mathcal{X}
SiO_2	33,14 - 57,73	0,33 + 0,04 \mathcal{X}
Na_2O	0,14 - 7,15	0,06 + 0,03 \mathcal{X}
TiO_2	0,57 - 1,44	0,13

A.11 Determinação do pH_{PZC}

A determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi efetuada por titulação mássica reversa, seguindo o método proposto por Noh e Schwarz (1989). As medições de pH foram realizadas com um elétrico semi-micro de epoxi (Symphony, modelo SP70P, portátil). Antes da sua utilização, a água ultra-pura obtida através de um sistema de purificação da Milli-Q foi desarejada com azoto, de modo a eliminar o CO_2 que pudesse estar presente. Foram

preparadas misturas (em % mássica) de 1, 2, 6 e 10 % misturando os carvões ativados em pó, em frascos de vidro. As misturas foram borbulhadas e seladas em azoto (para eliminar interferências do CO_2). O pH da mistura foi medido, após 24 h (no mínimo), sob agitação à temperatura ambiente. Num gráfico em que se coloca o pH de equilíbrio em função da fração mássica do sólido obtém-se uma curva, o pH de equilíbrio no patamar da curva corresponde ao pH_{PZC} da amostra.

A.12 Adsorção de N_2 a -196°C

Os ensaios de adsorção de azoto foram realizados num equipamento automático (ASAP 2100, Micromeritics) cujo esquema se apresenta na Figura A. 3. Antes dos ensaios de adsorção procedeu-se à degasificação das amostras de modo a remover os gases ou vapores que se encontrassem adsorvidos na superfície dos carvões ativados. Esta limpeza foi realizada por tratamento térmico durante uma noite a 120°C sob vácuo melhor que 10^{-2} Pa. Deste modo pretendeu-se assegurar que o azoto foi a única substância que se adsorveu na superfície dos carvões e foi a única que contribuiu para a pressão, dentro das instalações de adsorção. Foram usadas amostras de cerca de 50 mg, tendo a massa sido determinada por pesagem numa balança analítica (Mettler, AE 240), com uma precisão de 0,1 mg. As amostras foram pesadas após o tratamento térmico, determinando-se deste modo a massa de sólido limpo, em relação à qual foram expressas as quantidades adsorvidas. Durante a realização da isotérmica as amostras estiveram imersas num banho de azoto líquido, garantindo-se assim que se encontravam a -196°C .

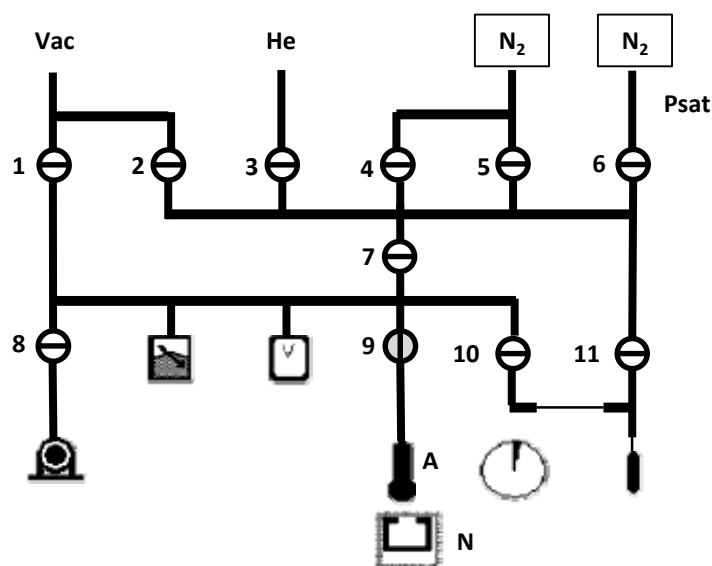


Figura A. 3 Esquema do equipamento automático ASAP 2100. (1-11) Torneiras, (A) Célula com amostra, (N) Azoto líquido, (Vac) Vácuo, (He) Entrada de hélio, (N_2) Entrada de Azoto, (Psat) Pressão de saturação.

A.13 Adsorção de CO₂ a 0 °C

Os ensaios de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C foram realizados numa instalação volumétrica convencional contruída em *pyrex*. O esquema da instalação usada é apresentado na Figura A. 4. O sistema de produção de vácuo é composto por uma bomba rotatória/difusora de óleo/condensador de vapores (“trap”) de azoto líquido que permite obter um vazio residual de aproximadamente $1,33 \times 10^{-2} - 1,33 \times 10^{-3}$ Pa. As diferenças de pressão foram medidas por um sensor da marca Baratron, tipo 310BHS-1000 que permite ler pressões entre os 0 e $1,33 \times 10^5$ Pa.

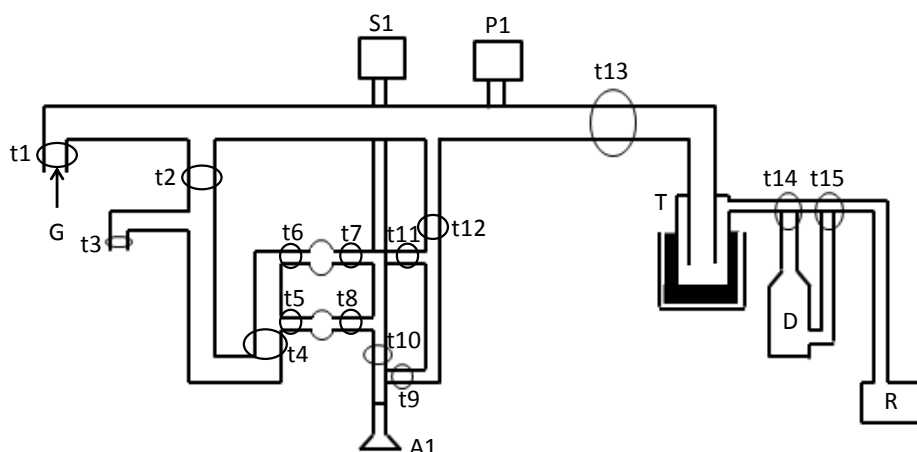


Figura A. 4 Esquema da instalação volumétrica convencional usada para a caracterização das amostras de carvão ativado. (G) Entrada de gases, (A1) Célula com amostra, (t2-t4) Torneiras não lubrificadas, (t1,t5 – t15) Torneiras lubrificadas, (S1) Sensor de marca Baratron (0 – $1,33 \times 10^5$ Pa), (P1) Cabeça de manómetro Pirani, (T) Condensador de vapores (“trap”), (D) Difusora, (R) Rotatória.

A.14 Ensaios de lixiviação

Os lixiviados das amostras foram preparados de acordo com o procedimento descrito na Norma Europeia EN 12457-2. Este método, compreende um ciclo único de agitação da amostra em água, sendo usada uma proporção líquido/sólido (L/S) de 10 L/kg, durante um período de 24 horas. Usaram-se tomas de amostra de 0,1 g de carvão e 10 mL de água ultra-pura obtida através de um sistema de purificação da Milli-Q, em frascos de vidro. As amostras foram agitadas numa placa de agitação de pontos múltiplos da Variomag Poly à temperatura ambiente. Os lixiviados foram filtrados (papel de filtro com porosidade de 5 - 13 μ m) e acidificados mediante adição de ácido nítrico (HNO₃, Panreac, 65%).

O mobilidade da fração orgânica das amostras para a fase aquosa foi avaliada mediante a determinação do carbono orgânico total (COT) nos lixiviados, num equipamento da Shimadzu, modelo 5050.

A mobilidade dos metais pesados das amostras para a fase aquosa foi avaliada nos lixiviados num equipamento de espectrometria de absorção atómica Unicam M series – SOLAAR, como descrito no Anexo A.10.

A.15 Determinação das dimensões críticas das moléculas de poluentes ensaiados em fase líquida

As dimensões críticas das conformações de mais baixa energia das moléculas de poluentes ensaiados em fase aquosa foram efetuadas pelo Doutor Moisés Pinto usando o *cluster* de computação do CICECO, Universidade de Aveiro, utilizando o programa Gaussian-09 (Frisch *et al.*, 2009). Para tal, consideraram-se as moléculas na fase líquida (modelo contínuo polarizável para água) usando a aproximação de densidade funcional com os três parâmetros híbridos não localizados B3LYP (Becke, 1993; Lee *et al.*, 1988) com o conjunto de base 6-31 G (d).

A.16 Metodologia para a obtenção das distribuições de tamanho de microporos

A metodologia seguida para a obtenção das distribuições de tamanho de microporos foi desenvolvida por Pinto M. *et al.*, (2010).

No desenvolvimento desta metodologia, os autores assumiram que a equação de Dubinin-Radushkevich (Equação V.5) é ineficiente para descrever a isotérmica de adsorção experimental obtida para carvões ativados com uma estrutura microporosa heterogénea. Como tal, propuseram como alternativa a seguinte equação integral:

$$w(A) = \int_0^{+\infty} \frac{dw_0}{dE_0} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] dE_0 \quad \text{Equação A. 4}$$

Onde A é o potencial de adsorção ($A = -RT \ln(p/p^0)$), calculado como o trabalho de compressão do adsorvivo usando, como referência, a pressão de saturação à temperatura experimental ($p^0 = 3411,7$ kPa para o CO_2 a $T = 273$ K). E_0 é a energia característica do processo e depende do sólido poroso e está relacionada com a dimensão dos microporos nos carvões ativados pela equação:

$$L \text{ (nm)} = \frac{10,8 \text{ nm kJ mol}^{-1}}{E_0 - 11,4 \text{ kJ mol}^{-1}} \quad \text{Equação A. 5}$$

A Equação A.4 proposta por Pinto M. *et al.* (2010) apresenta como alternativa a determinação de dw_0/dE_0 pelos dados experimentais $w(A)$, sem impor *a priori* um formato geral à distribuição de microporos. Para tal, os autores assumem que a Equação A.4 pode assumir a forma discreta de:

$$w(A) = \sum_{i=1}^m w_{0i} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_{0i}} \right)^2 \right] \quad \text{Equação A. 6}$$

Onde a distribuição é dada pela soma de funções delta Dirac:

$$\frac{dw_0}{dE_0} = \sum_{i=1}^m w_{0i} \delta(E_0 - E_{0i}) \quad \text{Equação A. 7}$$

Assim pela estimativa de um conjunto de pares (w_{0i}, E_{0i}) , que descrevem os pontos de adsorção experimentais, consegue-se construir a distribuição discreta de w_0 com L (*i.e.* dw_0/dL) pela utilização da Equação A.4.

O método seguido para o ajuste da equação A.6 foi definido para uma matriz de 20 funções DR (ver Figura A.5 (a)) fixando 20 valores de E_{0i} (para obter os valores de L igualmente distribuídos entre 0,35 nm e 2 nm), e estimando os valores correspondentes de w_{0i} ($w_{0i} \geq 0$; linhas a ponteeado na Figura A.5 (b)).

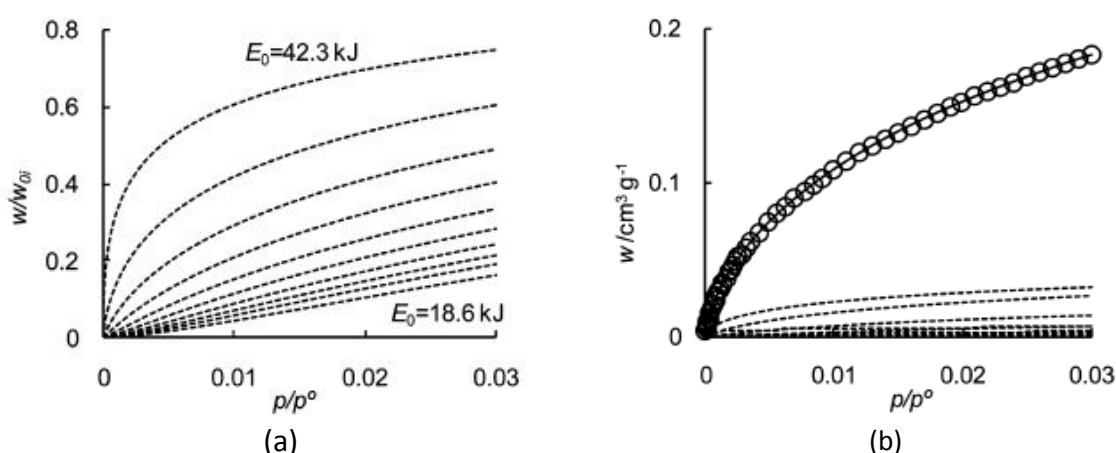


Figura A. 5 (a) conjunto de isotérmicas DR usadas para o ajuste dos pontos experimentais (linhas a ponteeado; apresentam-se apenas 10 por uma questão de simplificação); (b) resultado do ajuste aos resultados experimentais (círculos), juntamente com a isotérmica resultante (linha sólida) e as equações DR individuais com o ajuste dos valores w_{0i} , que constituem a Equação A.6. O volume adsorvido (w) é apresentado como função da pressão relativa (p/p^0), como nas isotérmicas de adsorção padrão. (Figura reportada em Pinto M. *et al.*, 2010).

A.17 Ensaios de microscopia eletrónica de varrimento

Os ensaios de microscopia eletrónica de varrimento (SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy*) foram efetuados no Laboratório de Microscopia Eletrónica do Instituto Superior Técnico, utilizando um microscópio eletrónico de varrimento (JEOL, modelo 7001F) associado a um sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS do inglês *Energy-Dispersive System*), usando um acelerador de voltagem de 25 eV.

A.18 Ensaios de difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos num difractómetro (Phillips, modelo PX-1730) com aquisição automática de dados (APD Phillips V3.6B *software*) operando a 40 kV e 30 mA e, usando radiação Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm). Os difratogramas foram obtidos por varrimento contínuo desde 5° até 60° 2 θ com um intervalo de 0,030° 2 θ e um tempo por passo de 1,5 s.

Anexo B

Resultados Experimentais

B.1 Análise granulométrica dos resíduos de ciclone

Tabela B. 1 Dados de granulometria do resíduo de ciclone Pi-rc.

Diâmetro (μm)	Frequência cumulativa inferior (%)	Diâmetro (μm)	Frequência cumulativa inferior (%)
524,0	97,8	51,3	19,1
488,0	95,6	47,7	17,5
454,0	93,3	44,4	16,0
422,0	91,0	41,2	14,6
392,0	88,7	38,4	13,3
365,0	86,3	35,7	12,0
339,0	83,9	33,2	10,8
315,0	81,4	30,8	9,7
293,0	78,9	28,7	8,7
273,0	76,3	26,7	7,8
254,0	73,6	24,8	7,0
236,0	70,9	23,1	6,2
219,0	68,1	21,4	5,5
204,0	65,3	19,9	4,9
190,0	62,5	18,5	4,3
176,0	59,6	17,2	3,8
164,0	56,8	16,0	3,3
153,0	54,0	14,9	2,9
142,0	51,2	13,9	2,5
132,0	48,5	12,9	2,2
123,0	45,8	12,0	1,9
114,0	43,1	11,2	1,6
106,0	40,5	10,4	1,4
98,6	38,0	9,6	1,2
91,7	35,5	9,0	1,0
85,3	33,1	8,3	0,9
79,3	30,8	7,8	0,8
73,8	28,6	7,2	0,7
68,6	26,5	6,7	0,6
63,8	24,5	6,2	0,5
59,3	22,6	5,8	0,4
55,2	20,8	5,8	0,3

Tabela B. 2 Dados de granulometria do resíduo de ciclone CP40Pi-rc.

Diâmetro (μm)	Frequência cumulativa inferior (%)	Diâmetro (μm)	Frequência cumulativa inferior (%)
524,0	98,3	51,3	24,1
488,0	96,6	47,7	22,2
454,0	94,9	44,4	20,4
422,0	93,2	41,2	18,7
392,0	91,4	38,4	17,1
365,0	89,6	35,7	15,6
339,0	87,7	33,2	14,2
315,0	85,7	30,8	12,9
293,0	83,7	28,7	11,6
273,0	81,6	26,7	10,4
254,0	79,3	24,8	9,3
236,0	76,9	23,1	8,3
219,0	74,4	21,4	7,4
204,0	71,9	19,9	6,6
190,0	69,3	18,5	5,8
176,0	66,7	17,2	5,1
164,0	64,0	16,0	4,5
153,0	61,3	14,9	3,9
142,0	58,6	13,9	3,4
132,0	55,9	12,9	3,0
123,0	53,2	12,0	2,6
114,0	50,5	11,2	2,2
106,0	47,8	10,4	1,9
98,6	45,2	9,6	1,6
91,7	42,6	8,9	1,4
85,3	40,1	8,3	1,2
79,3	37,6	7,7	1,0
73,8	35,2	7,2	0,8
68,6	32,8	6,7	0,7
63,8	30,5	6,2	0,6
59,3	28,3	5,8	0,5
55,2	26,2	5,8	0,4

Tabela B. 3 Dados de granulometria do resíduo de ciclone CP-rc.

Diâmetro (μm)	Frequência cumulativa inferior (%)	Diâmetro (μm)	Frequência cumulativa inferior (%)
524,0	97,4	51,3	15,7
488,0	94,8	47,7	14,2
454,0	92,2	44,4	12,8
422,0	89,6	41,2	11,5
392,0	87,0	38,4	10,3
365,0	84,3	35,7	9,2
339,0	81,6	33,2	8,2
315,0	78,9	30,8	7,3
293,0	76,1	28,7	6,5
273,0	73,3	26,7	5,7
254,0	70,4	24,8	5,0
236,0	67,5	23,1	4,4
219,0	64,5	21,4	3,8
204,0	61,5	19,9	3,3
190,0	58,5	18,5	2,8
176,0	55,5	17,2	2,4
164,0	52,6	16,0	2,0
153,0	49,7	14,9	1,7
142,0	46,9	13,9	1,4
132,0	44,1	12,9	1,1
123,0	41,4	12,0	0,9
114,0	38,8	11,2	0,7
106,0	36,2	10,4	0,5
98,6	33,7	9,6	0,4
91,7	31,3	8,9	0,3
85,3	29,0	8,3	0,2
79,3	26,8	7,7	0,1
73,8	24,7	7,2	0,0
68,6	22,7	6,7	-0,1
63,8	20,8	6,2	-0,2
59,3	19,0	5,8	-0,3
55,2	17,3	5,8	-0,3

B.2 Ensaios de caracterização dos materiais adsorventes

B.2.1 Adsorção de N₂ (-196 °C)

B.2.1.1 Resíduos de leite

Tabela B. 4 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rl.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,04623	0,703	0,35039	1,371	0,93258	1,633
0,04756	1,218	0,40031	1,387	0,83212	1,581
0,09510	1,259	0,50035	1,406	0,68140	1,556
0,10025	1,268	0,61914	1,430	0,53084	1,548
0,12580	1,283	0,70008	1,456	0,38097	1,521
0,15043	1,298	0,80024	1,490	0,29999	1,509
0,20030	1,318	0,89975	1,549	0,20035	1,489
0,25039	1,337	0,94984	1,623	0,40150	1,304
0,30040	1,354	0,97523	1,701	0,29909	1,255

$m_{Amostra} =$	0,0502 g
-----------------	----------

Tabela B. 5 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rl/800 (resíduo tratado a 800 °C durante 1 h).

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00220	0,618	0,35300	1,196	0,90420	1,655
0,00740	0,719	0,40320	1,237	0,80020	1,596
0,02240	0,827	0,45330	1,275	0,69890	1,566
0,04700	0,915	0,50350	1,3199	0,59790	1,533
0,07380	0,974	0,55410	1,3516	0,49740	1,514
0,10040	1,000	0,60410	1,3855	0,39620	1,458
0,15130	1,044	0,70410	1,4579	0,35170	1,437
0,20190	1,081	0,80430	1,5212		
0,25230	1,123	0,89550	1,6025		
0,30280	1,160	0,94790	1,6960		

$m_{Amostra} =$	0,0521 g
-----------------	----------

Tabela B. 6 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rl/900 (resíduo tratado a 900 °C durante 1 h).

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00910	1,3659	0,35220	1,9666	0,90360	2,4524
0,01260	1,4337	0,40260	2,0107	0,79990	2,3897
0,02590	1,5292	0,45290	2,0508	0,69890	2,3515
0,04960	1,6175	0,50330	2,0899	0,59790	2,3116
0,07510	1,6769	0,55350	2,1254	0,49720	2,2794
0,10090	1,7150	0,60270	2,1968	0,39670	2,1854
0,15110	1,7718	0,70340	2,2535	0,35210	2,1553
0,20130	1,8251	0,80330	2,3256	0,30190	1,9239
0,25160	1,8750	0,89550	2,4128		
0,30190	1,9239	0,94740	2,4957		
				m _{Amostra} =	0,0509 g

Tabela B. 7 Dados de Adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o carvão Pi-rl/1:1/700/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00356	4,376	0,25090	5,541	0,83189	5,867
0,00834	4,839	0,30100	5,577	0,68113	5,848
0,01075	4,896	0,35034	5,607	0,53096	5,833
0,02091	5,041	0,40038	5,634	0,38420	5,743
0,02953	5,116	0,50055	5,666	0,29903	5,704
0,03984	5,177	0,61927	5,703	0,20033	5,639
0,04998	5,223	0,70033	5,734		
0,07533	5,302	0,80059	5,773		
0,10117	5,360	0,90009	5,838		
0,12599	5,404	0,94996	5,909		
0,15100	5,443	0,97508	5,986		
0,20052	5,497				
				m _{Amostra} =	0,0492 g

Tabela B. 8 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:1/800/0,5.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00032	6,718	0,10202	9,573	0,93370	10,980
0,00080	7,202	0,12658	9,697	0,83346	10,840
0,00199	7,631	0,15237	9,807	0,68266	10,737
0,00247	7,733	0,20074	9,969	0,53247	10,636
0,00297	7,822	0,25224	10,103	0,40287	10,406
0,00345	7,894	0,30276	10,208	0,29781	10,243
0,00404	7,969	0,35012	10,287	0,19999	10,014
0,00501	8,070	0,40020	10,353		
0,00726	8,243	0,50019	10,450	m _{Amostra} = 0,0487 g	
0,00995	8,394	0,59981	10,533		
0,01914	8,709	0,69987	10,617		
0,02888	8,913	0,80001	10,711		
0,03905	9,065	0,89964	10,845		
0,04976	9,190	0,94970	10,978		
0,07523	9,406	0,97493	11,123		

Tabela B. 9 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:1/800/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
3,18000	6,732	0,12678	10,537	0,93327	11,383
0,00265	8,875	0,15199	10,605	0,83291	11,281
0,00288	8,917	0,20065	10,704	0,68195	11,221
0,00351	9,007	0,25133	10,783	0,53173	11,166
0,00395	9,062	0,30164	10,844	0,40243	10,988
0,00510	9,178	0,35013	10,892	0,29852	10,888
0,0076	9,357	0,40018	10,934	0,20014	10,752
0,00992	9,479	0,50026	10,996		
0,01960	9,783	0,59998	11,051	m _{amostra} = 0,0553 g	
0,02921	9,955	0,70008	11,103		
0,03902	10,077	0,79997	11,166		
0,04987	10,178	0,89970	11,267		
0,07508	10,336	0,94983	11,377		
0,10220	10,455	0,97500	11,499		

Tabela B. 10 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:1/800/2.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00000	4,501	0,10199	11,352	0,93403	13,072
0,00007	6,744	0,12669	11,498	0,83385	12,889
0,00192	8,880	0,15249	11,623	0,68295	12,750
0,00204	8,915	0,20087	11,805	0,53299	12,603
0,00250	9,030	0,25227	11,953	0,40328	12,273
0,00291	9,117	0,30275	12,069	0,29820	12,086
0,00342	9,212	0,35222	12,162	0,20634	11,849
0,00400	9,302	0,40020	12,237		
0,00495	9,427	0,50032	12,359		
0,00719	9,644	0,59984	12,468		
0,00997	9,841	0,70001	12,579		
0,02017	10,281	0,80005	12,698		
0,02883	10,513	0,89950	12,873		
0,03901	10,712	0,94956	13,058		
0,04983	10,876	0,97502	13,257		
0,07522	11,148				
				m _{Amostra} =	0,0449 g

Tabela B. 11 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:1/900/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00001	4,494	0,10023	10,649	0,93512	13,747
0,00040	6,716	0,12626	10,887	0,83543	13,456
0,00081	7,181	0,15188	11,084	0,68480	13,195
0,00195	7,709	0,20119	11,382	0,55319	12,949
0,00248	7,855	0,25339	11,629	0,39762	12,138
0,00295	7,959	0,30423	11,820	0,29703	11,839
0,00341	8,047	0,34995	11,963	0,20043	11,419
0,00398	8,139	0,40020	12,090		
0,00491	8,267	0,49998	12,296		
0,00769	8,551	0,59972	12,490		
0,00979	8,707	0,69979	12,699		
0,01932	9,187	0,79977	12,950		
0,02947	9,519	0,89902	13,319		
0,03903	9,757	0,94942	13,680		
0,04973	9,974	0,97562	14,005		
0,07488	10,358				
				m _{Amostra} =	0,0487 g

Tabela B. 12 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/700/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00008	4,493	0,30202	7,307	0,93289	7,855
0,01008	6,224	0,35099	7,356	0,83265	7,750
0,01997	6,448	0,40127	7,394	0,68191	7,681
0,03272	6,592	0,50001	7,460	0,53164	7,621
0,04492	6,687	0,60017	7,519	0,40180	7,467
0,05676	6,760	0,70007	7,577	0,29845	7,369
0,07608	6,850	0,80006	7,641	0,20029	7,241
0,10108	6,942	0,89973	7,741		
0,12642	7,017	0,94985	7,848		
0,15163	7,079	0,97507	7,963		
0,20095	7,172				
0,25170	7,246				

m _{Amostra} =	0,0573 g
------------------------	----------

Tabela B. 13 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/800/0,5.

Adsorção						Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00000	4,519	0,01984	10,016	0,50036	11,420	0,93311	11,952
0,00003	5,647	0,02930	10,210	0,55022	11,461	0,88244	11,856
0,00007	6,780	0,03912	10,349	0,60017	11,502	0,78240	11,756
0,00034	7,893	0,04988	10,461	0,65019	11,544	0,68189	11,683
0,00080	8,357	0,07515	10,640	0,70020	11,586	0,60061	11,627
0,00159	8,727	0,10215	10,770	0,75019	11,632	0,50037	11,555
0,00196	8,833	0,12658	10,861	0,80020	11,682	0,40195	11,356
0,00250	8,956	0,15182	10,938	0,85011	11,740	0,29915	11,230
0,00295	9,043	0,17619	10,999	0,90002	11,820	0,20014	11,063
0,00353	9,132	0,20100	11,054	0,94974	11,952		
0,00389	9,181	0,25022	11,143	0,97487	12,093		
0,00451	9,258	0,30090	11,217				
0,00507	9,318	0,35104	11,280				
0,00771	9,533	0,40009	11,327				
0,00996	9,665	0,44997	11,375				

m _{Amostra} =	0,0499 g
------------------------	----------

Tabela B. 14 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/800/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00001	4,489	0,10229	11,602	0,93436	13,485
0,00010	6,727	0,12695	11,756	0,83454	13,305
0,00153	8,901	0,15294	11,891	0,68364	13,160
0,00193	9,049	0,20090	12,091	0,53358	13,013
0,00242	9,187	0,25273	12,265	0,40451	12,664
0,00297	9,312	0,30337	12,406	0,29725	12,417
0,00336	9,386	0,35301	12,523	0,20073	12,118
0,00386	9,470	0,40009	12,620		
0,00509	9,640	0,50051	12,783		
0,00724	9,857	0,59985	12,919		
0,00990	10,053	0,69999	13,041		
0,02031	10,515	0,79989	13,161		
0,03270	10,829	0,89934	13,322		
0,04267	11,007	0,94950	13,479		
0,04935	11,105	0,97491	13,649		
0,07494	11,387				
				m _{Amostra} =	0,0573 g

Tabela B. 15 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/800/2.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00000	4,502	0,07530	17,305	0,93385	20,575
0,00004	6,748	0,10088	17,749	0,83349	20,402
0,00010	8,995	0,12720	18,098	0,68290	20,257
0,00049	11,218	0,15326	18,370	0,53284	20,107
0,00080	11,823	0,20254	18,760		
0,00195	12,809	0,25467	19,064		
0,00243	13,033	0,30587	19,295		
0,00292	13,222	0,35493	19,474		
0,00350	13,409	0,40094	19,614		
0,00387	13,514	0,50166	19,840		
0,00511	13,809	0,60134	20,005		
0,00765	14,249	0,70169	20,133		
0,00976	14,524	0,80183	20,254		
0,02027	15,417	0,90199	20,414		
0,02866	15,883	0,95219	20,576		
0,03853	16,305	0,97756	20,763		
0,04979	16,682				
				m _{Amostra} =	0,0439 g

Tabela B. 16 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/800/2.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00220	7,309	0,34793	9,850	0,89272	10,883
0,00558	7,721	0,39841	9,950	0,79804	10,750
0,02474	8,441	0,44894	10,043	0,69887	10,620
0,04782	8,778	0,49919	10,131	0,59887	10,490
0,07063	8,974	0,54957	10,221	0,49821	10,351
0,09570	9,118	0,59959	10,309	0,39990	9,993
0,14922	9,336	0,69844	10,479	0,35359	9,894
0,19777	9,492	0,79806	10,654		
0,24743	9,626	0,90238	10,857		
0,29761	9,744	0,95129	10,995		
				m _{Amostra} =	0,048 g

Tabela B. 17 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rl/1:3/900/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00000	3,399	0,09625	16,853	0,93439	26,631
0,00002	4,531	0,12519	17,698	0,88379	26,435
0,00006	5,655	0,15053	18,362	0,78491	26,148
0,00014	6,781	0,17616	18,974	0,70265	25,820
0,00030	7,902	0,20197	19,543	0,60090	25,282
0,00078	9,380	0,24990	20,492	0,49999	24,637
0,00156	10,359	0,30651	21,467	0,39843	22,813
0,00194	10,651	0,34967	22,118	0,30558	21,489
0,00242	10,918	0,40041	22,771	0,20129	19,554
0,00294	11,162	0,45042	23,302		
0,00345	11,355	0,49990	23,759		
0,00399	11,534	0,55025	24,168		
0,00441	11,648	0,60022	24,542		
0,00491	11,775	0,65045	24,891		
0,00738	12,255	0,70041	25,219		
0,00974	12,592	0,75007	25,533		
0,01997	13,556	0,85028	26,117		
0,02860	14,117	0,90031	26,360		
0,03852	14,651	0,94925	26,628		
0,04980	15,170	0,97425	26,866		
0,07355	16,094				
				m _{Amostra} =	0,045 g

Tabela B. 18 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o precursor CP-rl.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,03385	1,047	0,35047	1,375	0,93294	1,755
0,04367	1,199	0,40033	1,392	0,83283	1,655
0,05751	1,220	0,50033	1,417	0,68203	1,592
0,07556	1,239	0,60006	1,444	0,53138	1,558
0,10070	1,261	0,70017	1,478	0,38191	1,481
0,12584	1,279	0,80007	1,525	0,29908	1,462
0,15098	1,296	0,89968	1,6142	0,20284	1,434
0,20091	1,318	0,94976	1,727		
0,25121	1,339	0,97517	1,851		
0,30139	1,357				
				m _{Amostra} =	0,0495g

Tabela B. 19 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra CP-rl/1:3/700/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,02178	1,353	0,30112	1,736	0,93298	2,253
0,03333	1,443	0,35114	1,766	0,83281	2,147
0,04579	1,476	0,40098	1,794	0,68220	2,068
0,05743	1,503	0,50126	1,837	0,53174	2,008
0,07531	1,534	0,60106	1,883	0,40170	1,882
0,10050	1,568	0,70156	1,935	0,29838	1,832
0,12564	1,598	0,80171	1,998	0,20025	1,773
0,15078	1,625	0,90156	2,105		
0,20063	1,666	0,95181	2,225		
0,25102	1,703	0,97720	2,358		
				m _{Amostra} =	0,0478 g

Tabela B. 20 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra CP-rl/1:3/800/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00007	2,246	0,25200	5,557	0,93530	7,405
0,01007	4,003	0,30228	5,741	0,83542	7,143
0,01994	4,227	0,35028	5,910	0,68437	6,930
0,03213	4,402	0,40047	6,075	0,53428	6,712
0,03937	4,474	0,50010	6,356	0,39924	6,004
0,04973	4,564	0,60079	6,572	0,30009	5,591
0,07454	4,752	0,70011	6,743		
0,10009	4,905	0,79999	6,910		
0,12569	5,031	0,89962	7,138		
0,15089	5,142	0,94974	7,376		
0,20005	5,353	0,97524	7,650		
				m _{Amostra} =	0,0408 g

Tabela B. 21 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra CP40Pi-rl.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,03741	0,648	0,35030	0,918	0,93325	1,257
0,04384	0,790	0,40022	0,930	0,83294	1,148
0,05287	0,802	0,50025	0,946	0,68184	1,093
0,07538	0,819	0,61910	0,968	0,53113	1,070
0,10041	0,833	0,70004	0,993	0,39099	1,032
0,12549	0,848	0,80010	1,032	0,29975	1,018
0,15053	0,861	0,89954	1,119	0,18073	0,995
0,20054	0,877	0,94968	1,237		
0,25062	0,890	0,97504	1,376		
0,30033	0,905				
				m _{Amostra} =	0,055 g

Tabela B. 22 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra CP40Pi-rl/1:3/700/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00008	2,240	0,30197	3,936	0,93442	4,631
0,00327	3,427	0,35119	3,975	0,83415	4,477
0,04443	3,519	0,40137	4,013	0,68324	4,359
0,05680	3,572	0,50160	4,080	0,53235	4,257
0,07573	3,632	0,60171	4,152	0,40261	4,072
0,10113	3,693	0,70230	4,232	0,29816	3,995
0,12642	3,742	0,80258	4,326	0,20441	3,914
0,15160	3,782	0,90243	4,471		
0,20102	3,842	0,95263	4,632		
0,25173	3,892	0,97527	4,788		
				m _{Amostra} =	0,0578 g

Tabela B. 23 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra CP40Pi-rl/1:3/800/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00002	2,244	0,10038	6,746	0,93764	9,499
0,00079	4,446	0,12644	6,906	0,83970	8,996
0,00081	4,463	0,15139	7,038	0,68754	8,610
0,00200	4,846	0,20084	7,249	0,53609	8,301
0,00295	4,922	0,25272	7,424	0,40473	7,843
0,00351	5,004	0,30332	7,567	0,29743	7,584
0,00350	5,072	0,35271	7,688	0,20070	7,280
0,00403	5,128	0,40010	7,792		
0,00510	5,222	0,50005	7,985		
0,00742	5,373	0,59980	8,175		
0,00990	5,497	0,69993	8,383		
0,01915	5,787	0,79948	8,646		
0,02946	6,002	0,89915	9,028		
0,03944	6,161	0,94881	9,422		
0,04998	6,299	0,97447	9,874		
0,07526	6,552				
				m _{Amostra} =	0,0506 g

Tabela B. 24 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra CP40Pi-rl-d/1:3/700/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,0000	2,250	0,0983	10,099	0,9347	13,324
0,0001	4,487	0,1258	10,475	0,8344	13,129
0,0021	6,675	0,1512	10,771	0,6833	12,980
0,0024	6,780	0,2017	11,253	0,5330	12,841
0,0029	6,904	0,2558	11,654	0,4053	12,429
0,0035	7,026	0,3074	11,954	0,2978	11,958
0,0039	7,103	0,3497	12,151	0,2017	11,308
0,0048	7,237	0,4002	12,332		
0,0078	7,567	0,5005	12,564		
0,0097	7,726	0,5995	12,711		
0,0194	8,269	0,6994	12,821		
0,0294	8,648	0,7995	12,935		
0,0390	8,936	0,8993	13,102		
0,0499	9,213	0,9493	13,292		
0,0744	9,706	0,9746	13,531		
				m _{Amostra} =	0,0502 g

B.2.1.2 Resíduos de Ciclone**Tabela B. 25** Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00440	0,098	0,35371	0,430	0,90320	0,798
0,01033	0,142	0,40396	0,454	0,79991	0,756
0,02571	0,197	0,45331	0,511	0,69841	0,720
0,05087	0,239	0,50397	0,528	0,59723	0,693
0,07676	0,267	0,55406	0,560	0,49676	0,668
0,10265	0,281	0,60412	0,585	0,39549	0,623
0,15317	0,304	0,70456	0,642	0,35109	0,610
0,20335	0,335	0,80486	0,691		
0,25352	0,366	0,89672	0,769		
0,30363	0,397	0,94952	0,814		
				m _{Amostra} =	0,0573 g

Tabela B. 26 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc/1:1/800/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00003	4,492	0,10133	9,481	0,93616	11,858
0,00078	6,692	0,12641	9,637	0,83656	11,601
0,00088	6,762	0,15208	9,773	0,68563	11,373
0,00198	7,213	0,20083	9,983	0,55363	11,188
0,00249	7,348	0,25260	10,169	0,40639	10,642
0,00307	7,457	0,30309	10,326	0,29745	10,338
0,00341	7,509	0,35055	10,458	0,20094	10,009
0,00400	7,593	0,40075	10,582		
0,00503	7,709	0,50081	10,785		
0,00731	7,906	0,60069	10,967		
0,01000	8,075	0,70098	11,143		
0,01906	8,439	0,80100	11,338		
0,02918	8,691	0,90096	11,595		
0,03905	8,869	0,95107	11,831		
0,04984	9,021	0,97667	12,068		
0,07524	9,283				
				m _{Amostra} =	0,0504g

Tabela B. 27 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc/1:3/800/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00000	4,496	0,12656	11,588	0,93445	13,854
0,00016	6,735	0,15230	11,720	0,83500	13,581
0,00218	8,907	0,20067	11,923	0,68413	13,353
0,00248	8,987	0,25215	12,099	0,53347	13,157
0,00289	9,084	0,30249	12,249	0,40669	12,581
0,00339	9,184	0,35002	12,379	0,29763	12,282
0,00396	9,281	0,40025	12,504	0,18273	11,901
0,00493	9,418	0,50002	12,716	0,20094	10,009
0,00723	9,658	0,59987	12,912		
0,00989	9,859	0,70010	13,100		
0,01910	10,295	0,79975	13,304		
0,02906	10,581	0,89928	13,585		
0,03888	10,781	0,94969	13,840		
0,04978	10,951	0,97507	14,085		
0,07519	11,229				
0,10188	11,437				
				m _{Amostra} =	0,0447

Tabela B. 28 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc/1:1/900/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00009	4,494	0,12593	9,966	0,83637	13,020
0,00177	6,632	0,15135	10,190	0,68585	12,676
0,00197	6,701	0,20099	10,547	0,55312	12,383
0,00244	6,828	0,25371	10,852	0,39696	11,518
0,00288	6,926	0,30450	11,098	0,29645	11,113
0,00342	7,029	0,35002	11,287	0,20110	10,603
0,00401	7,123	0,40022	11,465		
0,00497	7,253	0,50035	11,747		
0,00721	7,479	0,59968	11,992		
0,00991	7,683	0,69959	12,243		
0,02026	8,188	0,79977	12,530		
0,02892	8,474	0,89907	12,926		
0,03920	8,741	0,94915	13,313		
0,04992	8,968	0,97521	13,694		
0,07518	9,384	0,93567	13,389		
0,09969	9,694				
				m _{Amostra} =	0,0451 g

Tabela B. 29 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para a amostra Pi-rc/1:3/900/1.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00000	2,251	0,07417	12,260	0,93539	19,881
0,00005	4,499	0,09774	12,792	0,83674	19,455
0,00043	6,722	0,12549	13,326	0,68654	19,029
0,00079	7,378	0,15090	13,755	0,55513	18,500
0,00195	8,270	0,20124	14,481	0,39922	16,612
0,00247	8,487	0,25543	15,141	0,30412	15,719
0,00292	8,636	0,30741	15,695		
0,00348	8,793	0,35710	16,168		
0,00391	8,899	0,39983	16,535		
0,00483	9,076	0,49967	17,272		
0,00743	9,456	0,59964	17,913		
0,01000	9,726	0,69961	18,482		
0,01921	10,372	0,79969	18,993		
0,02895	10,847	0,89935	19,478		
0,03900	11,239	0,94802	19,833		
0,04974	11,594	0,97414	20,194		
				$m_{\text{Amostra}} =$	0,0456 g

B.2.2 Adsorção de CO₂ (0 °C)

B.2.2.1 Resíduos de leite

Tabela B. 30 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rl/1:1/800/2.

Adsorção							
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00025	0,033	0,00282	1,098	0,01032	2,836	0,02098	4,536
0,00032	0,113	0,00351	1,322	0,01123	3,016	0,02204	4,686
0,00043	0,184	0,00385	1,423	0,01224	3,184	0,02298	4,792
0,00070	0,291	0,00424	1,516	0,01314	3,340	0,02395	4,928
0,00084	0,336	0,00502	1,721	0,01419	3,495	0,02481	5,044
0,00100	0,410	0,00539	1,818	0,01512	3,647	0,02591	5,152
0,00134	0,569	0,00580	1,917	0,01620	3,818	0,02681	5,300
0,00152	0,650	0,00660	2,089	0,01717	4,004	0,02786	5,411
0,00174	0,728	0,00735	2,254	0,01819	4,129	0,02876	5,486
0,00224	0,937	0,00837	2,454	0,01906	4,269	0,02982	5,597
0,00252	1,018	0,00931	2,659	0,02010	4,391	0,03072	5,672

m_{Amostra} = 0,0464 g

Tabela B. 31 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rl/1:3/800/2.

Adsorção							
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00025	0,033	0,00282	1,098	0,01032	2,836	0,02098	4,536
0,00032	0,113	0,00351	1,322	0,01123	3,016	0,02204	4,686
0,00043	0,184	0,00385	1,423	0,01224	3,184	0,02298	4,792
0,00070	0,291	0,00424	1,516	0,01314	3,340	0,02395	4,928
0,00084	0,336	0,00502	1,721	0,01419	3,495	0,02481	5,044
0,00100	0,410	0,00539	1,818	0,01512	3,647	0,02591	5,152
0,00134	0,569	0,00580	1,917	0,01620	3,818	0,02681	5,300
0,00152	0,650	0,00660	2,089	0,01717	4,004	0,02786	5,411
0,00174	0,728	0,00735	2,254	0,01819	4,129	0,02876	5,486
0,00224	0,937	0,00837	2,454	0,01906	4,269	0,02982	5,597
0,00252	1,018	0,00931	2,659	0,02010	4,391	0,03072	5,672

m_{Amostra} = 0,0464 g

B.2.2.2 Resíduos de Ciclone**Tabela B. 32** Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rc/1:1/800/1.

Adsorção							
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00011	0,131	0,00286	1,133	0,01036	2,312	0,02116	3,421
0,00020	0,201	0,00359	1,285	0,01123	2,425	0,02216	3,486
0,00032	0,281	0,00394	1,363	0,01233	2,536	0,02299	3,608
0,00059	0,421	0,00432	1,434	0,01330	2,661	0,02403	3,682
0,00074	0,495	0,00506	1,564	0,01432	2,746	0,02492	3,793
0,00093	0,575	0,00540	1,633	0,01520	2,846	0,02608	3,846
0,00130	0,708	0,00577	1,698	0,01630	2,932	0,02702	3,990
0,00149	0,775	0,00671	1,828	0,01723	3,040	0,02813	4,045
0,00172	0,840	0,00758	1,974	0,01818	3,110	0,02903	4,161
0,00228	0,987	0,00853	2,088	0,01898	3,214	0,03005	4,205
0,00256	1,060	0,00939	2,203	0,02017	3,289	0,03086	4,316

m_{Amostra} = 0,0476g**Tabela B. 33** Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rc/1:3/800/1.

Adsorção							
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00012	0,130	0,00277	1,214	0,01027	2,723	0,02091	4,381
0,00021	0,196	0,00350	1,402	0,01123	2,901	0,02197	4,495
0,00032	0,276	0,00385	1,490	0,01226	3,043	0,02286	4,650
0,00061	0,434	0,00422	1,580	0,01316	3,202	0,02402	4,774
0,00078	0,512	0,00501	1,754	0,01433	3,365	0,02500	4,923
0,00097	0,600	0,00538	1,837	0,01535	3,540	0,02598	5,061
0,00131	0,751	0,00577	1,921	0,01630	3,668	0,02682	5,213
0,00150	0,819	0,00659	2,075	0,01712	3,801	0,02788	5,317
0,00171	0,895	0,00735	2,222	0,01813	3,950	0,02876	5,479
0,00223	1,056	0,00832	2,388	0,01900	4,084	0,02980	5,591
0,00249	1,133	0,00920	2,559	0,02002	4,220	0,03067	5,751

m_{Amostra} = 0,0411g

Tabela B. 34 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rc/1:1/900/1.

Adsorção							
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00010	0,137	0,00290	1,225	0,01038	2,477	0,02117	3,734
0,00019	0,207	0,00370	1,390	0,01122	2,595	0,02219	3,813
0,00031	0,286	0,00408	1,481	0,01232	2,757	0,02308	3,890
0,00056	0,425	0,00449	1,557	0,01337	2,885	0,02410	3,939
0,00071	0,501	0,00524	1,687	0,01429	2,977	0,02493	4,087
0,00089	0,581	0,00558	1,759	0,01511	3,049	0,02607	4,149
0,00129	0,728	0,00595	1,829	0,01612	3,145	0,02701	4,283
0,00149	0,811	0,00668	1,944	0,01701	3,253	0,02793	4,393
0,00174	0,887	0,00737	2,060	0,01819	3,361	0,02877	4,499
0,00231	1,041	0,00847	2,206	0,01921	3,520	0,02995	4,558
0,00259	1,124	0,00948	2,357	0,02026	3,611	0,03091	4,702

$m_{Amostra} = 0,0471g$

Tabela B. 35 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de Pi-rc/1:3/900/1^a.

Adsorção ^a							
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00001	0,010	0,00098	0,382	0,00674	1,124	0,01652	1,858
0,00002	0,024	0,00123	0,435	0,00762	1,205	0,01762	1,925
0,00002	0,032	0,00148	0,483	0,00849	1,280	0,01872	1,991
0,00003	0,048	0,00197	0,565	0,00924	1,343	0,01981	2,054
0,00004	0,071	0,00248	0,642	0,01000	1,403	0,02090	2,116
0,00005	0,078	0,00264	0,666	0,01107	1,485	0,02200	2,177
0,00015	0,131	0,00289	0,702	0,01216	1,565	0,02309	2,235
0,00019	0,153	0,00313	0,735	0,01324	1,641	0,02418	2,293
0,00037	0,217	0,00394	0,834	0,01383	1,682	0,02528	2,349
0,00055	0,275	0,00498	0,949	0,01439	1,721	0,02637	2,404
0,00074	0,327	0,00586	1,040	0,01542	1,788		

$m_{Amostra} = 0,155g$

^aos dados desta isotérmica foram obtidos num equipamento Tristar 3020 da Micromeritics no Instituto Nacional del Carbón em Oviedo.

Tabela B. 36 Dados de adsorção de dióxido de carbono a 0 °C para a amostra de S/1:0,5/700/1.

Adsorção ^a							
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00005	0,157	0,00274	2,125	0,01026	4,666	0,02101	6,994
0,00011	0,270	0,00342	2,426	0,01114	4,925	0,02208	7,198
0,00023	0,431	0,00377	2,582	0,01229	5,139	0,02296	7,403
0,00044	0,663	0,00419	2,749	0,01321	5,377	0,02412	7,616
0,00059	0,810	0,00494	3,025	0,01426	5,613	0,02506	7,827
0,00082	0,990	0,00531	3,171	0,01517	5,829	0,02613	7,998
0,00116	1,245	0,00573	3,318	0,01626	6,057	0,02697	8,217
0,00138	1,390	0,00653	3,577	0,01718	6,274	0,02829	8,441
0,00166	1,559	0,00733	3,836	0,01825	6,473	0,02933	8,640
0,00214	1,824	0,00828	4,123	0,01914	6,602	0,03075	8,826
0,00241	1,967	0,00918	4,444	0,02016	6,804	0,03180	9,092

m_{Amostra} = 0,0605g

B.3 Ensaios em fase líquida

B.3.1 Ensaios cinéticos

B.3.1.1 Resíduos de leite

Tabela B. 37 Dados cinéticos da adsorção de cafeína a 30 °C nos carvões Pi-rl/1:1/800/2, Pi-rc/1:3/800/2, NS e VP.

Pi-rl/1:1/800/2		Pi-rl/1:3/800/2		NS		VP	
t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0
1	0,635	1	0,386	1	0,709	1	0,771
2	0,606	2	0,350	2	0,596	2	0,724
3	0,608	3	0,332	3	0,570	3	0,707
4	0,593	4	0,294	4	0,502	4	0,695
5	0,568	5	0,258	5	0,548	5	0,683
15	0,554	15	0,218	15	0,437	15	0,651
30	0,526	30	0,173	30	0,455	30	0,646
60	0,480	60	0,142	60	0,400	60	0,636
120	0,469	120	0,129	120	0,392	120	0,623
180	0,428	180	0,084	180	0,381	180	0,610
240	0,429	240	0,083	240	0,373	240	0,602

Tabela B. 38 Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 30 °C nos carvões Pi-rl/1:1/800/2, Pi-rc/1:3/800/2, NS e VP.

Pi-rl/1:1/800/2		Pi-rl/1:3/800/2		NS		VP	
t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0
1	0,692	1	0,502	1	0,661	1	0,758
2	0,659	2	0,479	2	0,579	2	0,740
3	0,639	3	0,460	3	0,570	3	0,731
4	0,601	4	0,438	4	0,564	4	0,688
5	0,604	5	0,403	5	0,535	5	0,689
15	0,587	15	0,383	15	0,508	15	0,678
30	0,585	30	0,358	30	0,489	30	0,644
60	0,572	60	0,348	60	0,486	60	0,627
120	0,560	120	0,343	120	0,470	120	0,622
180	0,544	180	0,322	180	0,456	180	0,611
240	0,536	240	0,320	240	0,452	240	0,605

B.3.1.2 Resíduos de ciclone**Tabela B. 39** Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 30 °C nos carvões Pi-rc/1:1/800/1, Pi-rc/1:3/800/1, Pi-rc/1:1/900/1 e Pi-rc/1:3/900/1.

Pi-rc/1:1/800/1		Pi-rc/1:3/800/1		Pi-rc/1:1/900/1		Pi-rc/1:3/900/1	
t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0
1	0,696	1	0,636	1	0,551	1	0,594
2	0,649	2	0,614	3	0,547	3	0,583
3	0,647	3	0,583	5	0,507	5	0,568
4	0,644	4	0,550	15	0,491	15	0,551
5	0,630	5	0,540	30	0,488	30	0,529
15	0,614	15	0,524	60	0,472	60	0,534
30	0,586	30	0,511	120	0,445	120	0,525
60	0,576	60	0,509	180	0,000	180	0,518
120	0,581	120	0,521	240	0,468	240	0,498
180	0,580	180	0,500				
240	0,566	240	0,474				

Tabela B. 40 Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 20 °C e a 40 °C nos carvões Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1.

Pi-rc/1:3/800/1 20 °C		Pi-rc/1:3/800/1 40 °C		Pi-rc/1:3/900/1 20 °C		Pi-rc/1:3/800/1 40 °C	
t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0
1	0,696	1	0,636	1	0,627	1	0,678
3	0,636	2	0,614	3	0,614	3	0,637
5	0,630	3	0,583	5	0,617	5	0,636
15	0,623	4	0,550	15	0,610	15	0,616
30	0,608	5	0,540	30	0,571	30	0,599
60	0,612	15	0,524	60	0,543	60	0,544
120	0,603	30	0,511	120	0,542	120	0,506
180	0,567	60	0,509	180	0,537	180	0,470
240	0,568	120	0,521	240	0,526	240	0,463
		180	0,500				
		240	0,474				

Tabela B. 41 Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C no carvão S/1:0,5/700/1.

S/1:0,5/700/1 20 °C		S/1:0,5/700/1 30 °C		S/1:0,5/700/1 40 °C	
t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0
1	0,770	1	0,795	1	0,795
3	0,745	3	0,735	3	0,721
5	0,712	5	0,673	5	0,731
15	0,625	15	0,673	15	0,685
30	0,681	30	0,651	30	0,685
60	0,668	60	0,621	60	0,668
120	0,649	120	0,631	120	0,680
180	0,622	180	0,588	180	0,680
240	0,602	240	0,589	240	0,684

Tabela B. 42 Dados cinéticos da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C no carvão CP.

CP 20 °C		CP 30 °C		CP 40 °C	
t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0
1	0,709	1	0,685	1	0,728
3	0,641	3	0,637	3	0,652
5	0,636	5	0,621	5	0,643
15	0,565	15	0,559	15	0,561
30	0,509	30	0,512	30	0,538
60	0,497	60	0,521	60	0,548
120	0,001	120	0,001	120	0,001
180	0,496	180	0,521	180	0,507
240	0,462	240	0,486	240	0,505

Tabela B. 43 Dados cinéticos da adsorção de iopamidol a 30 °C nos carvões Pi-rc/1:3/800/1, Pi-rc/1:1/900/1 e VP.

Pi-rc/1:3/800/1		Pi-rc/1:1/900/1		VP	
t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0	t (min)	C_t/C_0
10	0,979	10	0,987	1	0,967
30	0,914	30	0,959	3	0,959
60	0,881	60	0,885	5	0,904
120	0,832	120	0,850	10	0,846
240	0,782	240	0,840	20	0,814
360	0,771	360	0,782	30	0,800
480	0,762	480	0,750	60	0,782
600	0,745	600	0,697	120	0,767
1020	0,740	1020	0,630	240	0,752
1200	0,739	1440	0,567	360	0,735
1440	0,730	2880	0,484	480	0,723
1800	0,723	4320	0,466	1020	0,712
2340	0,717	5760	0,453	1440	0,694
2880	0,704				

B.3.2 Ensaios de equilíbrio

B.3.2.1 Resíduos de leite

Tabela B. 44 Dados de equilíbrio da adsorção de cafeína a 30 °C nos carvões Pi-rl/1:1/800/2, Pi-rc/1:3/800/2, NS e VP.

Pi-rl/1:1/800/2		Pi-rl/1:3/800/2		NS		VP	
C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
8,897	189,780	0,190	246,544	0,000	30,117	0,329	40,696
21,655	255,740	4,774	294,296	0,997	89,262	17,471	88,259
30,090	312,829	12,909	315,976	3,115	175,909	54,115	140,713
41,150	366,152	30,420	399,560	11,997	237,091	64,976	166,469
63,982	423,832	71,239	404,357	28,046	276,136	91,074	194,445
115,133	482,182	126,018	452,633	72,066	283,628	121,475	228,371
200,531	487,276	211,209	450,908	102,479	283,988	179,779	263,556
366,519	482,281	373,864	458,309	130,917	294,498	259,926	272,756
				207,301	299,828	430,487	272,080
				245,044	282,516		
				478,982	299,535		

Tabela B. 45 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 30 °C nos carvões Pi-rl/1:1/800/2, Pi-rl/1:3/800/2, NS e VP.

Pi-rl/1:1/800/2		Pi-rl/1:3/800/2		NS		VP	
C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
5,867	103,200	4,674	214,912	0,659	29,572981	1,433	36,192
16,732	186,528	7,488	247,614	0,998	90,494	4,278	89,720
42,061	215,565	21,127	276,448	7,989	166,874	39,548	121,850
60,267	230,289	39,234	304,897	25,646	190,955	59,425	131,445
97,551	243,562	63,403	345,846	44,403	226,490	111,054	146,834
169,627	256,710	79,617	350,965	75,760	258,389	198,392	165,288
261,119	267,329	131,118	395,097	106,076	258,830	266,102	155,272
461,864	266,793	220,383	409,598	137,447	253,032	436,283	177,919
		418,679	422,090	210,200	255,340		
				260,653	260,032		

B.3.2.2 Resíduos de ciclone

Tabela B. 46 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 30 °C nos carvões Pi-rc/1:1/800/1, Pi-rc/1:3/800/1, Pi-rc/1:1/900/1 e Pi-rc/1:3/900/1.

Pi-rc/1:1/800/1		Pi-rc/1:3/800/1		Pi-rc/1:1/900/1		Pi-rc/1:3/900/1	
C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
7,482	34,539	0,103	0,210	5,305	40,891	0,118	0,466
24,825	72,916	0,203	0,443	14,230	93,505	0,196	0,669
56,899	101,310	0,348	0,708	40,372	145,599	0,241	1,017
67,425	128,487	0,435	0,805	63,527	160,575	0,273	1,145
110,895	150,715	0,749	0,941	76,751	166,454	0,341	1,247
140,767	164,259	0,967	0,978	103,003	179,630	0,418	1,418
197,423	171,501	1,317	1,071	192,141	188,775	0,482	1,670
284,867	170,735	1,799	1,257	279,649	185,325	0,622	1,821
443,482	171,289	2,738	1,288			1,284	2,097
						1,620	2,098
						2,488	2,076

Tabela B. 47 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 20 e 40 °C nos carvões Pi-rc/1:3/800/1 e Pi-rc/1:3/900/1.

Pi-rc/1:3/800/1 20 °C		Pi-rc/1:3/800/1 40 °C		Pi-rc/1:3/900/1 20 °C		Pi-rc/1:3/900/1 40 °C CP	
C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
15,608	31,715	14,719	36,911	8,556	111,935	17,810	70,432
30,691	66,926	31,027	76,651	38,588	135,602	29,553	101,154
52,591	106,999	49,236	122,1025	47,651	153,015	36,377	153,655
65,802	121,649	55,629	133,9808	67,559	171,756	41,281	173,106
113,237	142,286	68,079	147,366	113,695	206,142	51,505	188,476
146,209	147,894	74,774	158,822	138,008	210,511	63,174	214,335
199,084	161,923	107,327	185,070	224,377	209,577	72,822	252,423
271,949	189,926	146,667	204,106	275,687	213,280	93,983	275,171
413,887	194,729	181,065	222,207	406,070	208,017	194,121	316,927
		248,003	224,919			244,835	317,138
		415,208	227,107			376,092	313,838

Tabela B. 48 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C no carvão S/1:0,5/700/1.

S/1:0,5/700/1 20 °C		S/1:0,5/700/1 30 °C		S/1:0,5/700/1 40 °C	
C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
2,871	86,12848	3,561	71,575	3,999	84,363
13,374	118,467	20,052	97,906	18,149	113,171
29,783	141,348	39,718	134,270	32,633	136,862
61,820	157,737	62,635	162,645	58,425	165,010
69,815	185,939	76,229	172,776	71,829	174,414
100,426	188,730	95,410	205,276	102,087	182,848
119,691	218,831	124,782	206,329	130,831	184,146
170,767	251,462	180,948	222,954	192,194	184,627
234,068	271,119	252,694	232,537	253,355	206,015
324,994	300,5381	321,523	249,574	352,109	209,472
357,764	281,969	369,318	246,240	376,912	221,946
399,808	293,254	408,328	244,306	421,960	221,484

Tabela B. 49 Dados de equilíbrio da adsorção de paracetamol a 20, 30 e 40 °C no carvão CP.

CP 20 °C		CP 30 °C		CP 40 °C	
C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
1,339	90,686	0,485	29,404	0,950	28,510
5,317	130,010	1,206	88,586	1,813	86,994
10,271	164,912	2,622	130,993	2,420	131,235
41,195	200,241	14,901	157,301	12,345	160,592
58,040	206,022	27,406	187,059	24,186	190,896
89,489	221,703	34,246	215,098	38,341	203,034
167,433	239,458	68,818	214,639	69,297	211,083
248,935	227,254	106,518	219,239	105,027	225,338
374,345	230,129	141,981	227,596	144,217	214,625
		179,681	229,864	181,757	218,163
		376,762	221,894	375,367	224,185
				423,685	219,077

Tabela B. 50 Dados de equilíbrio da adsorção de iopamidol a 30 °C nos carvões Pi-rc/1:3/800/1, Pi-rc/1:1/900/1 e VP.

Pi-rc/1:3/800/1		Pi-rc/1:1/900/1		VP	
C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
1,016	89,635	0,320	88,390	0,000	30,000
13,142	115,072	8,324	120,798	1,663	87,505
32,905	116,969	16,362	155,199	21,984	102,024
65,217	128,516	42,900	224,391	39,168	121,247
83,015	114,518	73,693	241,308	65,628	135,931
101,623	142,186	122,492	283,582	88,109	132,880
115,796	184,899	148,071	268,074	121,152	144,647
132,800	235,197	214,498	250,410	151,837	144,484
153,528	234,820	251,378	289,209		
192,668	235,092	287,128	262,268		
234,068	226,636				
258,269	210,408				
273,374	230,064				
289,581	257,678				

B.4 Microscopia eletrônica de varrimento

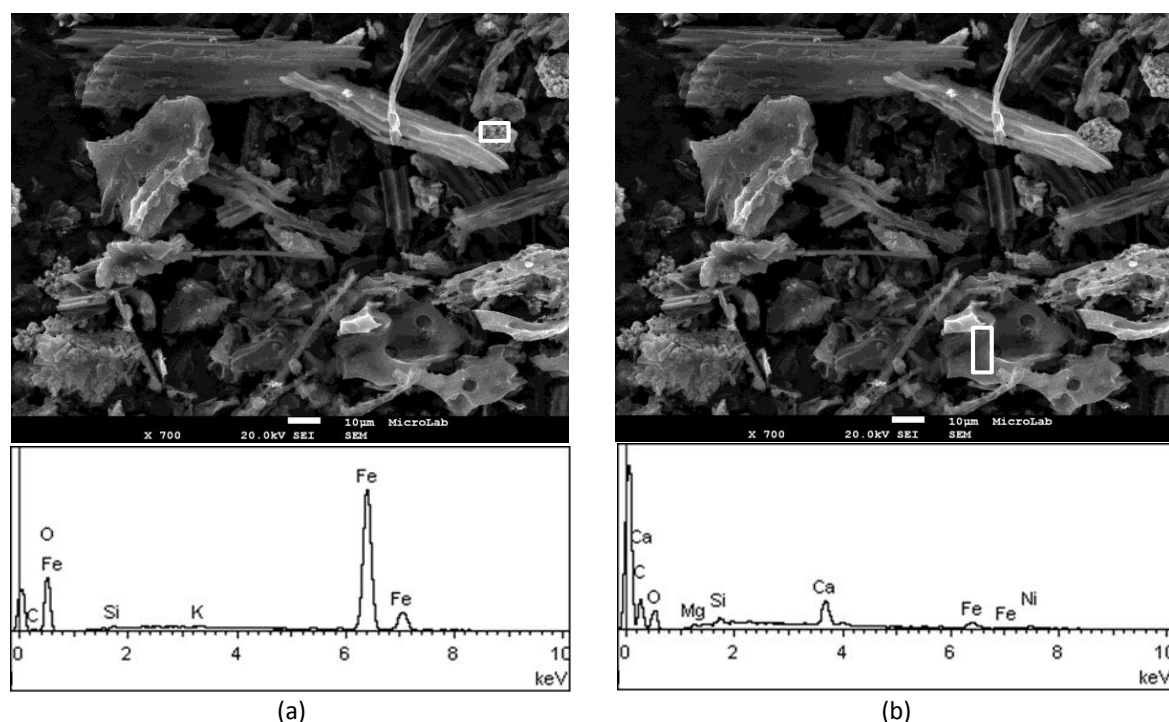


Figura B. 1 Micrografia de SEM da amostra Pi-rc/1:1/900/1 e, espectro de EDS obtido para a região indicada nas micrografias.

B.5 Definição do ângulo diédrico entre os dois monómeros de paracetamol

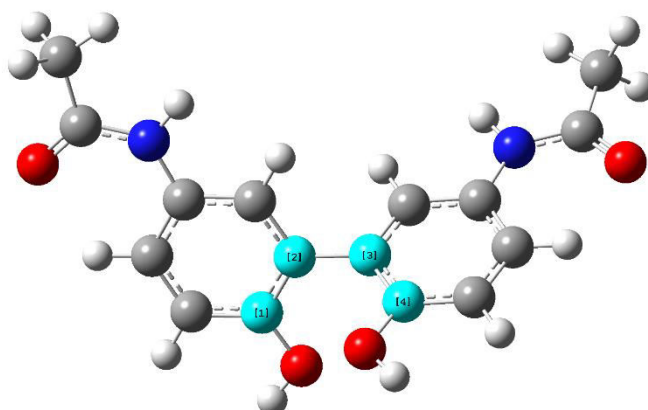


Figura B. 2 Estrutura molecular do dímero de paracetamol com os átomos que definem o ângulo diédrico salientados a azul claro (átomos 1-4). Elemento e cor pela qual é representado: oxigênio a vermelho, azoto a azul, carbono a cinzento e hidrogénio a branco.

B.6 Isostéricas de adsorção

Tabela B. 51 Dados utilizados na obtenção das isostéricas de adsorção para a determinação do calor isostérico aparente da adsorção de paracetamol, considerando um valor de q_e fixo de 1,32 mmol g⁻¹.

Amostra	C_e^a (mmol L ⁻¹)	$\ln C_e$	$1/T \times 10^{-3}$ (K ⁻¹)
<i>Pi-rc/1:3/800/1</i>			
293,15 K	3,040	1,112	3,41
303,15 K	1,740	0,554	3,30
313,15 K	1,032	0,031	3,19
<i>Pi-rc/1:3/900/1</i>			
293,15 K	0,950	-0,052	3,41
303,15 K	0,297	-1,215	3,30
313,15 K	0,284	-1,259	3,19
<i>S/1:0,5/700/1</i>			
293,15 K	0,583	-0,540	3,41
303,15 K	0,714	-0,337	3,30
313,15 K	0,714	-0,337	3,19

^aValores determinados com base na forma linearizada da equação de Langmuir: $\frac{C_e}{q_e} = b + mC_e$, onde b e m são respetivamente a ordenada na origem e o declive da reta, assumindo um valor fixo de $q_e = 1,32$ mmol g⁻¹.

Tabela B. 52 Valores de declive (m) e ordenada na origem (b) calculados pela aplicação da forma linearizada da equação de Langmuir e utilizados no cálculo dos dados presentes na Tabela B.53.

Amostra	293,15 K		303,15 K		313,15 K	
	m	b	m	b	m	b
Pi-rc/1:3/800/1	0,6483	0,3266	0,6167	0,2419	0,5839	0,1773
Pi-rc/1:3/900/1	0,6890	0,0631	0,5532	0,0601	0,4327	0,0917
S/1:0,5/700/1	0,4410	0,1810	0,5572	0,1418	0,6549	0,1161

B.7 Resultados de regeneração térmica

Tabela B. 53 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rc-900/600/1-1 após saturação com paracetamol.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,01081	3,104	0,34788	4,708	0,89354	6,269
0,01367	3,182	0,39842	4,801	0,79107	5,668
0,02429	3,387	0,44912	4,882	0,69927	5,467
0,04850	3,667	0,49972	4,961	0,59966	5,335
0,07057	3,838	0,55053	5,027	0,50001	5,179
0,09585	3,972	0,60079	5,108	0,40458	4,909
0,14934	4,186	0,69969	5,249	0,34180	4,797
0,19785	4,343	0,79809	5,440		
0,24735	4,478	0,89820	5,826		
0,29769	4,592	0,94863	6,448		
				m _{Amostra} =	0,0483 g

Tabela B. 54 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rc-900/600/1-2 após saturação com paracetamol.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00486	0,618	0,35251	1,122	0,89606	2,293
0,01059	0,670	0,40281	1,157	0,80321	1,883
0,02545	0,752	0,45294	1,205	0,70238	1,638
0,04899	0,827	0,50261	1,261	0,60111	1,445
0,07415	0,874	0,55282	1,303	0,50014	1,280
0,10090	0,886	0,60306	1,339	0,40395	1,028
0,15131	0,939	0,70216	1,452	0,34205	0,895
0,20160	0,993	0,79839	1,723		
0,25188	1,042	0,89990	2,072		
0,30221	1,085	0,94763	2,482		
				m _{Amostra} =	0,0424 g

Tabela B. 55 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o carvão NS/600/1-1, após saturação com paracetamol.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00479	4,650	0,34724	9,438	0,89543	14,585
0,00711	4,853	0,39592	9,874	0,79097	13,898
0,02545	5,601	0,44842	10,331	0,68936	13,164
0,04697	6,076	0,49747	10,741	0,58981	12,353
0,07054	6,465	0,54640	11,171	0,49055	11,463
0,09684	6,815	0,59582	11,598	0,40391	9,909
0,15226	7,471	0,69836	12,487	0,34883	9,332
0,19801	7,958	0,79874	13,399		
0,24596	8,415	0,90433	14,427		
0,29898	9,011	0,94666	15,019		
				m _{Amostra} =	0,0453 g

Tabela B. 56 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o carvão NS/600/1-2, após saturação com paracetamol.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00245	1,586	0,34580	3,373	0,89328	5,541
0,00610	1,763	0,39537	3,560	0,80447	5,326
0,02600	2,061	0,44861	3,754	0,68992	5,006
0,04817	2,216	0,49757	3,930	0,60481	4,734
0,07252	2,350	0,54553	4,132	0,49216	4,322
0,09535	2,445	0,59546	4,311	0,40388	3,671
0,14522	2,636	0,69874	4,691	0,34776	3,452
0,19518	2,826	0,79966	5,069		
0,24541	3,011	0,90335	5,481		
0,29542	3,196	0,94510	5,680		
				m _{Amostra} =	0,0434 g

Tabela B. 57 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rc-900/600/1-1 após saturação com iopamidol.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00792	4,604	0,34742	6,688	0,90450	7,876
0,01088	4,729	0,39806	6,791	0,80265	7,660
0,02106	5,012	0,44877	6,884	0,70110	7,516
0,04646	5,408	0,49937	6,968	0,60016	7,375
0,07277	5,655	0,55015	7,037	0,49949	7,239
0,09705	5,808	0,60065	7,111	0,38772	6,848
0,14888	6,092	0,69948	7,274	0,35296	6,774
0,19703	6,281	0,79847	7,451		
0,24653	6,440	0,90050	7,726		
0,29679	6,575	0,94801	7,953		
				m _{Amostra} =	0,0452 g

Tabela B. 58 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo Pi-rc-900/600/1-2 após saturação com iopamidol.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00792	1,674	0,34742	2,432	0,90450	2,864
0,01088	1,720	0,39806	2,469	0,80265	2,786
0,02106	1,822	0,44877	2,503	0,70110	2,733
0,04646	1,967	0,49937	2,534	0,60016	2,682
0,07277	2,057	0,55015	2,559	0,49949	2,632
0,09705	2,112	0,60065	2,586	0,38772	2,490
0,14888	2,215	0,69948	2,645	0,35296	2,463
0,19703	2,284	0,79847	2,709		
0,24653	2,342	0,90050	2,810		
0,29679	2,391	0,94801	2,892		
				m _{Amostra} =	0,0430 g

Tabela B. 59 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo NS/600/1-1 após saturação com iopamidol.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00307	3,844	0,34605	7,871	0,89485	12,093
0,00510	4,071	0,39638	8,225	0,79181	11,444
0,02405	4,825	0,45034	8,595	0,70485	10,923
0,04591	5,226	0,49543	8,894	0,59080	10,178
0,07090	5,549	0,54656	9,236	0,49015	9,416
0,09697	5,876	0,59692	9,586	0,40153	8,148
0,14535	6,322	0,70053	10,303	0,34697	7,701
0,19518	6,734	0,79924	11,023		
0,24553	7,118	0,90315	11,842		
0,29540	7,518	0,94574	12,394		
				m _{Amostra} =	0,0456 g

Tabela B. 60 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo NS/600/1-2 após saturação com iopamidol.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00719	3,454	0,34680	6,438	0,89611	9,968
0,01003	3,595	0,39834	6,749	0,80357	9,608
0,02000	3,901	0,44503	7,036	0,69077	9,059
0,04580	4,307	0,49740	7,333	0,60277	8,615
0,07159	4,601	0,54529	7,587	0,49003	7,926
0,09552	4,790	0,59711	7,914	0,39543	6,893
0,14651	5,158	0,69975	8,522	0,34479	6,573
0,19741	5,497	0,79566	9,111		
0,24824	5,829	0,90339	9,892		
0,29506	6,102	0,94590	10,332		
				m _{Amostra} =	0,0443 g

Tabela B. 61 Dados de adsorção e desadsorção de N₂ a -196 °C para o resíduo NS/600/1-3 após saturação com iopamidol.

Adsorção				Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p^0	n^{ads} (mmol g ⁻¹)
0,00719	2,068	0,34680	3,855	0,89611	5,969
0,01003	2,153	0,39834	4,041	0,80357	5,753
0,02000	2,336	0,44503	4,213	0,69077	5,425
0,04580	2,579	0,49740	4,391	0,60277	5,159
0,07159	2,755	0,54529	4,543	0,49003	4,746
0,09552	2,868	0,59711	4,739	0,39543	4,128
0,14651	3,089	0,69975	5,103	0,34479	3,936
0,19741	3,292	0,79566	5,455		
0,24824	3,490	0,90339	5,923		
0,29506	3,654	0,94590	6,187		

$m_{Amostra} =$	0,0423 g
-----------------	----------

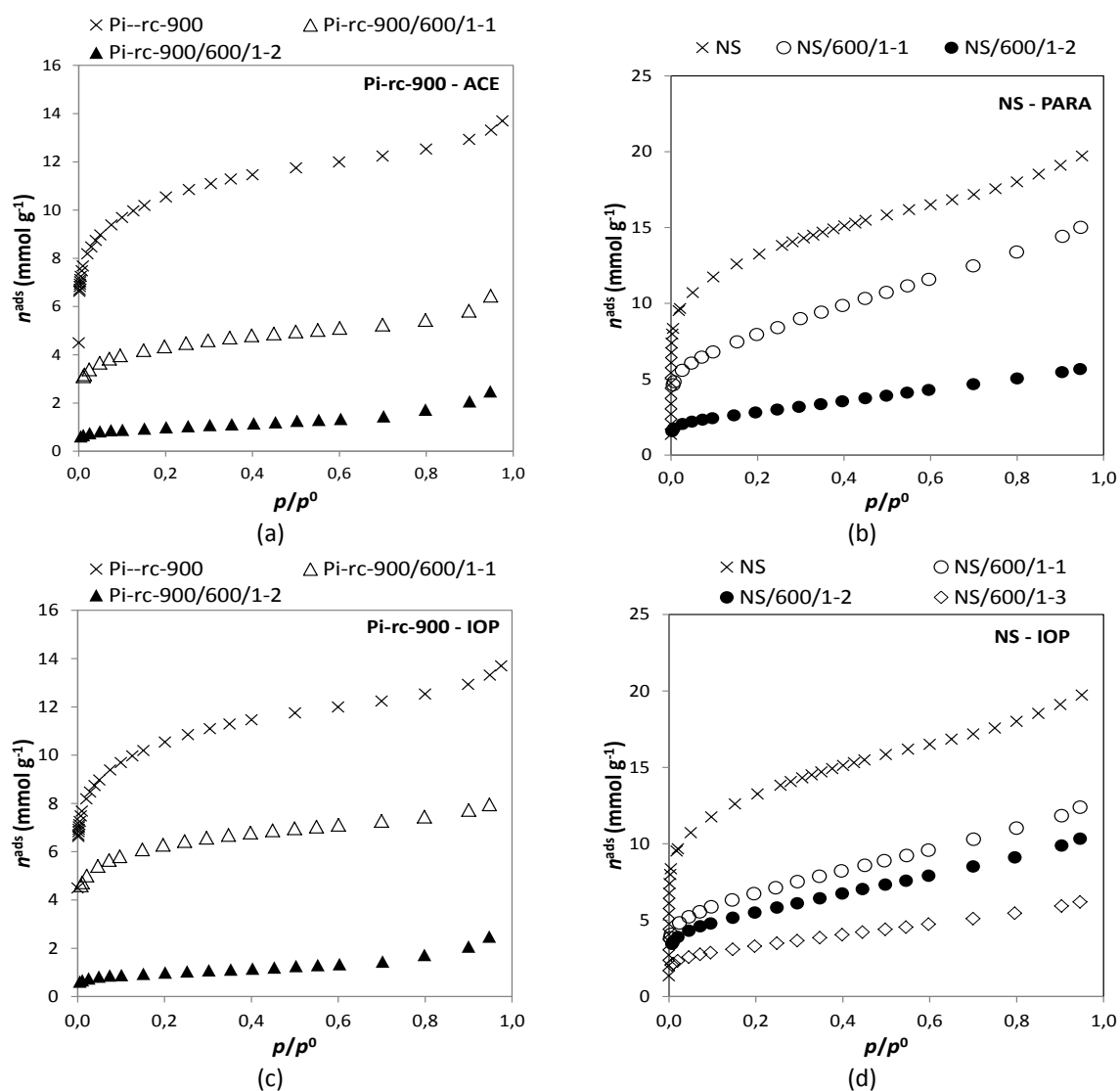


Figura B. 3 Isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C para os carvões regenerados após remoção de (a) e (b) paracetamol e (c) e (d) iopamidol.

Anexo C

Publicações em Conferências
Nacionais e Internacionais

Anexo D

Publicações em Revistas
Internacionais com Arbitragem
Científica